Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL–kontaminierten porösen Medien

Vom Fachbereich für Bauingenieur- und Vermessungswesen der
Technischen Universität Braunschweig zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

von Holger Class
aus Münsingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. R. Helmig
Mitberichter:	Prof. Dr. W. Zielke
	Dr. S. Finsterle

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Oktober 2000

CIP Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Class, Holger:
Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien / Holger Class. Institut für Wasserbau an der Universität Stuttgart. - Stuttgart : Inst. für Wasserbau, 2001
(Mitteilungen / Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart ; H. 105)
Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2001
ISBN 3-933761-08-5

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben 2001 vom Eigenverlag des Instituts für Wasserbau
Druck: Sprint-Druck, Stuttgart

VORWORT

Die meisten bisher eingesetzten Strömungs– und Transportmodelle beschreiben die Strömung des Grundwassers und die konvektive–dispersive Ausbreitung eines oder mehrerer vollständig im Wasser gelöster Stoffe (Mehrkomponenten–Einphasenmodell). Einige industriell weit verbreitete Stoffgruppen wie Halogenkohlenwasserstoffe und Mineralölprodukte verhalten sich hingegen hydrophob, d.h. sie sind mit Wasser nicht mischbar und darin nur gering löslich. Im Gegensatz zum Transport gelöster Schadstoffe ist hier der Schadstoff eine zum Wasser oder im ungesättigten Bereich zur Bodenluft und zum Wasser gleichwertige Phase, deren Fließbewegung beschrieben werden muss. Die Bilanzgleichungen in einem solchen Mehrphasensystem werden durch weitaus komplexere Gesetze beschrieben als bei gelösten Stoffen in nur einer Wasserphase.

Zur quantitativen Beschreibung und Vorausberechnung temperaturabhängiger Prozesse, wie sie bei der Anwendung thermisch unterstützter Sanierungsverfahren auftreten, müssen neben der Erfassung der Bewegung der einzelnen Phasen auch Phasenübergänge, Transport– und Wärmeübertragungsprozesse in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Die numerische Modellierung der isothermen bzw. nichtisothermen Mehrphasenprozesse stellt dabei einen zentralen Baustein in der Palette der Methoden dar, der zum einen zum Erarbeiten eines besseren Prozessverständnisses der komplexen Strömungs– und Transportvorgänge beiträgt und zum anderen Prognosen zu Sanierungsstrategien ermöglicht.

In dieser Arbeit werden in sehr anschaulicher Weise sowohl die physikalischen Fragestellungen als auch die mathematische–numerische Modellbildung der nichtisothermen Mehrphasen– und Mehrkomponentenprozesse in porösen Medien aufbereitet. Die Komplexität der berücksichtigten Prozesse – insbesondere die Beschreibung der Phasenübergänge sowie die gekoppelte Behandlung der Stoff– und Wärmeausbreitung – führt zu einem sehr anspruchsvollen mathematischen Modell, das nur mittels fortgeschrittener numerischer Verfahren robust und effizient gelöst werden kann. Es wird von Herrn Class das Problem der Mehrphasenmodellierung mit dem Ziel eines umfassenden Systemverständnisses angegangen, welches die Anwendung eines geeigneten numerischen Verfahrens in Perspektive setzt zur Gesamtheit des Modellierungsvorganges. Sie stellt dadurch einen sehr wichtigen und erheblich weiterführenden wissenschaftlichen Beitrag zur Nutzung numerischer Modelle für anspruchsvolle ingenieurpraktische Problemstellungen dar.

Stuttgart, im April 2001 Rainer Helmig

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank ausdrücken, die mir bei der Entstehung dieser Arbeit eine Hilfe waren und zu ihrem Gelingen mit beigetragen haben. Finanziert wurde die Arbeit sowie ein dreimonatiger Forschungsaufenthalt an der University of California in Berkeley durch die DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 477 an der TU Braunschweig.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Rainer Helmig bedanken, der mich zur Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe auch nach dem Umzug in den hohen Norden ermutigte und dessen fachliche Betreuung und Diskussionsbereitschaft stets unschlagbar waren. Herrn Prof. Zielke und Herrn Dr. Stefan Finsterle danke ich für die Übernahme der Mitberichte. Stefan Finsterle danke ich außerdem für die tolle Zeit in Berkeley, die neben wertvoller Hilfe für meine Forschungsarbeit auch eine Menge Spaß und Action (Emergency Room) bereitete. Peter Bastian möchte ich für seine Hilfsbereitschaft danken. Er hat mit seinen immensen Kenntnissen über die Tiefen des Programmsystems UG einen unverzichtbaren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Frau Fraschke sei Dank für die stets wertvolle und wichtige Hilfe bei allen Dingen des täglichen Lebens, allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe (Phillip Hinkelmann, Hartmut Jakobs, Hussam Sheta, David Werner, Thomas Breiting, Maren Paul, Sabine Manthey, Annette Hemminger, Lina Neunhäuserer, Ulrich Ölmann, Björn Witte, Ralf Huber, Andreas Bielinski, Fritz Lewall, Helmut Schuck, und nicht zuletzt Doro Schweizer in der schwäbischen Filiale) für die gute Zusammenarbeit, die wichtigen und unwichtigen Diskussionen und Fachgespräche, die netten Grill- und Fußballabende usw. Ingo Kuwalefsky danke ich für die schöne gemeinsame Zeit "auf Montage", die wir während seiner Zeit als Diplomand hatten.

Meiner Frau Dunja und meiner Tochter Magdalena danke ich von Herzen, dass sie den Umzug nach Braunschweig gerne auf sich genommen haben. Mit ihrer Hilfe war es nicht schwierig, auch weitab der schwäbischen Heimat sich zurechtzufinden. Schließlich danke ich noch meinen Eltern, dass sie mir durch ihre Unterstützung meine Ausbildung ermöglichten.

Tut nichts aus Eigennutz oder um eitler Ehre willen, sondern in Demut achte einer den anderen höher als sich selbst.
(Phil. 2,3)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Problemstellung 1

1.1.1 Motivation 1

1.1.2 Ziel der Arbeit - Gliederung 4

1.1.3 Stand der Forschung und Literaturübersicht 7

1.2 Wesentliche Strömungs- und Transportprozesse 9

1.3 Das Simulationsprogramm MUFTE_UG 12

2 Konzeptionelles Modell **14**

2.1 Thermodynamische/physikalische Grundlagen 15

2.1.1 Begriffe und Definitionen 15

2.1.2 Eigenschaften von Einkomponentensystemen 17

2.1.3 Ideale und reale Gase 19

2.1.4 Gibbssche Phasenregel 21

2.1.5 Daltonsches Gesetz 21

2.1.6 Raoultsches und Henrysches Gesetz 22

2.1.7 Eigenschaften von Mehrkomponentensystemen 23
2.1.8 Molenbruch und Massenbruch 28
2.1.9 Dichte 30
2.1.10 Viskosität 32
2.1.11 Diffusion/Dispersion 33
2.1.12 Oberflächenspannung, Kapillarität 36
2.1.13 Innere Energie, Wärmekapazität, Enthalpie 38
2.1.14 Wärmeleitfähigkeit 43
2.2 Skalen 44
2.2.1 Kontinuumsbetrachtung 44
2.2.2 Mikro-/Makroskala 45
2.3 Makroskalige Systemeigenschaften 47
2.3.1 Kapillardruck 47
2.3.2 Relative Permeabilität 52
2.3.3 Diffusion 56
2.3.4 Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums 57
2.4 Beschreibung der physikalischen Prozesse 57
2.4.1 Advektive/Konvektive Flüsse 58
2.4.2 Diffusive Flüsse 59
2.4.3 Massen-/Energietransfer zwischen Phasen 60

3 Mathematisches und numerisches Modell **65**

3.1 Bilanzgleichungen 66

3.1.1 Kontinuitäts- und Impulsgleichung 66

3.1.2 Massenbilanz 68

3.1.3 Energiebilanz 69

3.2 Prozessadaptive Wahl der Primärvariablen 74

3.3 Anfangs- und Randbedingungen 77

3.4 Diskretisierungsverfahren 78

3.4.1 Diskretisierung der Mehrphasengleichungen 79

3.4.2 BOX–Verfahren 82

3.4.3 CVFE–Verfahren 83

3.5 Linearisierung 85

3.6 Mehrgitter und Primärvariablensubstitution 86

4 Modellanwendungen **91**

4.1 Verifikation 91

4.1.1 Heatpipe–Effekt: Systembeschreibung und semi–analytische Lösung 92

4.1.2 Heatpipe–Effekt: Numerische Simulation 96

4.2 1D–Säulenexperiment 99

4.2.1 Aufbau und Durchführung des Experiments 100

4.2.2 Simulation des Experiments mit MUFTE_UG 104

4.2.3 Parameterbestimmung und Sensitivitätsanalyse 108

4.3 2D–Küvettenexperiment 123

4.3.1 Beschreibung des Experiments 124

4.3.2 Numerische Studie unterschiedlicher Sanierungsszenarien 125

4.4 Vergleich von BOX- und CVFE–Verfahren 137

4.4.1 Homogenes poröses Medium: Das Fivespot–Problem 138

4.4.2 Heterogenes poröses Medium: Küvettenexperiment 142

4.5 Modellrechnungen mit Mehrgitterlöser 148

5 Zusammenfassung und Ausblick **153**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Thermisch unterstütztes Bodensanierungsverfahren (nach Emmert, 1997 [32]) 2

1.2 Chemische Formeln einiger NAPLs 3

1.3 Prinzipskizze: Dampfinjektion zur Sanierung eines NAPL–kontaminierten porösen Mediums 9

1.4 Sanierung durch Dampfinjektion: Charakteristischer Temperaturverlauf im porösen Medium über den Ort (links) und an einem festen Raumpunkt über die Zeit (rechts) 10

1.5 Effekte durch die Anwendung thermischer Unterstützung bei der Bodenluftabsaugung 11

2.1 Phasendiagramm von Wasser 18

2.2 Phasengrenzlinien im Bereich des Tripelpunktes von Wasser 19

2.3 Dampfdruckkurven von Wasser und ausgewählten NAPLs 20

2.4 Schematische Darstellung der Partialdruckkurven bei flüssigen Mischungen mit den Grenztangenten nach Raoult und Henry 23

2.5 Siedediagramm von zwei vollständig mischbaren Substanzen 25

2.6 Modellvorstellung: Sieden von zwei nicht mischbaren flüssiger Substanzen . 25

2.7 Siedediagramm von zwei begrenzt mischbaren flüssigen Substanzen 26

2.8 Logarithmus des Henry–Koeffizienten H_w^a in Abhängigkeit der Temperatur 30

2.9 Gleichgewicht von Wasser-, Gas- und Feststoffphase in einer Kapillarröhre 37

2.10 Oberflächenspannung von Wasser als Funktion der Temperatur (International Formulation Committee, 1967 [62], vgl. Gl. 2.34) 38

2.11 Spezifische Enthalpie und spezifische Innere Energie von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drücken 40

2.12 Spezifische Enthalpie von Wasser in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen 41

2.13 Definition eines repräsentativen Elementarvolumen (REV) nach Bear (1972) [15] 46

2.14 Übergang von der Mikroskala zum REV 47

2.15 Vergleich der p_c–S_w–Beziehungen nach Brooks–Corey und van Genuchten . 50

2.16 Modellvorstellung der Phasen- und Kapillardruckverteilung nach Leverett (1941) [74] 51

2.17 Vergleich der k_r–S_w–Beziehungen nach Brooks–Corey und van Genuchten . 54

2.18 Austauschprozesse für Masse und thermische Energie zwischen den Phasen 60

2.19 Schematisches p,v,T–Diagramm von Wasser in perspektivischer Darstellung mit Isobaren und Isothermen 61

2.20 p,v–Diagramm von Wasser mit Isothermen 62

2.21 T,v–Diagramm von Wasser mit Isobaren (a) und p,T–Diagramm von Wasser mit Isochoren (b) 63

3.1 Adaptive Substitution der Primärvariablen bei einem Phasenwechsel 75

3.2 Verschwinden der NAPL–Phase infolge Verdampfung 76

3.3 Schema des Algorithmus zur Substitution der Primärvariablen während der Berechnung eines Zeitschritts 77

3.4 Konstruktion einer Box in einem Finite Elemente Netz 82

3.5 Prolongation der Phasenzustände 89

4.1 Der Heatpipe–Effekt: Schematische Darstellung 93

4.2 Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf von S_{we} und x_{ag} . . . 98

4.3 Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf der Temperatur T . . 99

4.4 Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf von p_g und p_w 100

4.5 Konfiguration des Säulenexperiments 101

4.6 Gemessene Temperaturverläufe an den Messfühlern in der Säule 103

4.7 Temperatur- und Sättigunsverläufe der numerischen Simulation bei $x = 6.5$ cm (T_{ob}) und $x = 14.5$ cm (T_{mi}). 106

4.8 Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall A 114

4.9 Einfluss des van Genuchten Parameters n auf Relative Permeabilität (links) und Kapillardruck (rechts) 116

4.10 Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall B 117

4.11 Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall C 119

4.12 Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall D 120

4.13 Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall E 121

4.14 Schematische Skizze des Experiments 124

4.15 Foto des Experiments nach 1:15 h Dampfinjektion 125

4.16 Stochastische Verteilung der Permeabilität für die numerische Simulation . 127

4.17 NAPL–Sättigung [-] (oben) und Temperatur [K] (unten) nach 13:40 h Luftinjektion 130

4.18 NAPL–Sättigung [-] (oben) und Temperatur [K] (unten) nach 1:15 h Dampfinjektion 131

4.19 NAPL–Sättigung (oben) und Temperatur (unten) nach 2:05 h Dampf-/Luft–Injektion 133

4.20 NAPL–Sättigung nach 153 h Luftinjektion (oben) und nach 69 h Dampf-/Luft–Injektion (unten) 135

4.21 Verlauf des Schadstoffaustrags bei Sanierung mit Luft- und Dampf-/Luft–Injektion 136

4.22 Zeitliche Verläufe von Temperatur, NAPL–Sättigung und Molenbruch des NAPL–Dampfs in der Gasphase bei der Dampf-/Luft–Injektion am Punkt (0.86/0.65) 137

4.23 Das Fivespot–Problem (grobes Netz: 400 Elemente) 138

4.24 Feines Netz (links); grobes Netz (rechts): Isolinien der NAPL–Sättigung nach 3 Stunden 140

4.25 Feines Netz (links); grobes Netz (rechts): Isolinien der Temperatur nach 3 Stunden 141

4.26 Verlauf von NAPL–Sättigung (links) und Temperatur (rechts) entlang der Diagonalen nach 3 Stunden 141

4.27 Verlauf von NAPL–Sättigung (links) und Temperatur (rechts) entlang des unteren bzw. linken Modellgebietsrandes nach 3 Stunden 143

4.28 Approximation der Phasenflüsse bei unterschiedlichen Permeabilitäten im Element 144

4.29 Box: Nach 4700 s Temperatur (oben) und NAPL–Sättigung (unten) 145

4.30 CVFE: Nach 4700 s Temperatur (oben) und NAPL–Sättigung (unten) . . . 146

4.31 Links: Zeitlicher Verlauf von Temperatur und NAPL–Sättigung am Punkt (0.86/0.65). Rechts: Schadstoffaustrag aus dem Gebiet $x < 0.86$ m. 147

Tabellenverzeichnis

2.1 Antoine–Konstanten für Wasser und einige organische Flüssigkeiten 19

2.2 Eigenschaften von Wasser und NAPLs (Betz, 1997 [17]; Lide, 1995 [75]) . . 27

2.3 Systemparameter beim Sieden von Wasser–NAPL–Gemischen bei p = 1.013 bar nach Betz (1997) [17] 28

2.4 Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Stoffe bei 20 °C und 1 bar 43

2.5 Experimentell ermittelte Oberflächenspannungen zwischen NAPLs und Wasser bzw. zwischen NAPLs und Luft [N/m] nach Schmidt (1999) 52

3.1 Zusammenstellung der Gleichungen 72

3.2 Im Modell berücksichtigte funktionale Abhängigkeiten der Modellparameter 73

3.3 Phasenzustände und zugehörige Wahl der Primärvariablen 75

3.4 Substitutionskriterien beim Erscheinen von Fluidphasen 76

4.1 Modellparameter zur Beschreibung der Eigenschaften des Korngerüsts . . . 104

4.2 Zusammenfassung der inversen Problemstellungen 112

4.3 Fall A: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation . 114

4.4 Fall A: Varianzen (Diagonale), Kovarianzmatrix (unteres Dreieck), Korrelationsmatrix (oberes Dreieck) 115

4.5 Fall B: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation . 118

4.6 Fall B: Varianzen (Diagonale), Kovarianzmatrix (unteres Dreieck), Korrelationsmatrix (oberes Dreieck) 118

4.7 Fälle C, D und E: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation 122

4.8 Simulationsparameter Fall 1 150

4.9 Simulationsparameter Fall 2 150

4.10 Simulationsparameter Fall 3 150

Nomenklatur

Symbol	Bedeutung	Dimension
$\mathbf{C}_{pp}$	Kovarianzmatrix der geschätzten Parameter	
$\mathbf{C}_{zz}$	Kovarianzmatrix der beobachteten Parameter	
$\mathbf{D}$	Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
E	Energie	$[J]$
J	diffusiver Fluss	$[mol/(m^2\,s)]$
$\mathbf{J}$	Jacobi–Matrix	
H	Henry–Koeffizient	$[Pa]$
K	absolute Permeabilität	$[m^2]$
$\mathbf{K}$	Tensor der absoluten Permeabilität	$[m^2]$
M^K	molare Masse der Komponente K	$[kg/mol]$
N	Ansatzfunktion	$[-]$
Q	Wärmearbeit	$[J]$
R	Gaskonstante ($R = 8.314$)	$[J/(mol\,K)]$
S	Wert der Zielfunktion	$[-]$
$S_{\alpha e}$	effektive Sättigung der Phase α	$[-]$
S_α	Sättigung der Phase α	$[-]$
$S_{\alpha r}$	residuale Sättigung der Phase α	$[-]$
T	Temperatur	$[\,^\circ C, K]$
V	Volumen	$[m^3]$
W	Arbeit	$[J]$
W	Wichtungsfunktion	$[-]$
X_α^K	Massenbruch der Komponente K in Phase α	$[-]$
Z	Realgasfaktor	$[-]$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$[J/(kg\,K)]$
c_s	spezifische Wärmekapazität der Feststoffphase	$[J/(kg\,K)]$
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$[J/(kg\,K)]$
c_+	unbek. Wärmekapazität zur Beschreibung von Wärmeverlusten	$[J/(kg\,K)]$
$\bar{c}$	mittlere Geschwindigkeit von Gasmolekülen	$[m/s]$
g	Gravitationskonstante	$[m/s^2]$
$\mathbf{g}$	Gravitationsvektor $(0, 0, -g)^T$	$[m/s^2]$
h_α	spezifische Enthalpie der Phase α	$[J/kg]$

h_v	spezifische Verdampfungsenthalpie	$[J/kg]$
h	Piezometerhöhe	$[m]$
h	Ortsschrittweite	$[m]$
$k_{r\alpha}$	Relative Permeabilität der Phase α	$[-]$
m	VAN GENUCHTEN(VG)–Parameter	$[-]$
n	VAN GENUCHTEN(VG)–Parameter	$[-]$
n	Stoffmenge	$[mol]$
$\mathbf{n}$	Normalenvektor	$[-]$
$\mathbf{p}$	Parametervektor	
p_α	Druck der Phase α	$[Pa, bar]$
p_c	Kapillardruck	$[Pa]$
p_d	BROOKS–COREY(BC)–Parameter, Eindringdruck	$[Pa]$
p_{sat}	(Sättigungs-)Dampfdruck	$[Pa]$
q	Quelle/Senke	$[m^3/s, J/s]$
q_{st}	Dampfrate	$[kg/s]$
r	Radius einer Kapillare, Porenradius	$[m]$
$\mathbf{r}$	Vektor der Residuen	
s_0^2	empirische Varianz	$[-]$
t	Zeit	$[s]$
u_α	spezifische Innere Energie der Phase α	$[J/kg]$
v	spezifisches Volumen	$[m^3/kg]$
$\mathbf{v}$	Darcy–Geschwindigkeitsvektor	$[m/s]$
x	Molenbruch	$[-]$
z	Stoßhäufigkeit von Gasmolekülen	$[1/s]$
z	geodätische Höhe	$[m]$
z	berechneter Systemzustandswert	
z^*	beobachteter Systemzustandswert	
Ψ_α	totales Potential der Phase α	$[Pa]$
α	VAN GENUCHTEN(VG)–Parameter	$[Pa^{-1}]$
$\beta_{\alpha\psi}$	Skalierungsparameter f. Kapillardruck nach Lenhard	$[-]$
β_p	isothermer Kompressibilitätskoeffizient	$[-]$
β_T	isobarer Volumenausdehnungskoeffizient	$[-]$
β_t	Fitting–Parameter (f. Temperaturabhängigk. d. Kapillardrucks)	$[-]$
ε	Residuum	
γ	Oberflächenspannung	$[N/m]$

θ	Kontaktwinkel	$[^\circ, rad]$
λ	BROOKS–COREY(BC)–Parameter	$[-]$
λ_f	freie Weglänge von Gasmolekülen	$[-]$
λ_{loss}	unbek. Wärmekapazität der Säulenwand und Isolierung	$[J/msK]$
λ_{pm}	Wärmeleitfähigkeit des fluidgefüllten porösen Mediums	$[J/msK]$
μ	dynamische Viskosität	$[Pa\,s]$
ν	kinematische Viskosität	$[m^2/s]$
ϕ	Porosität	$[-]$
ϕ_{aw_c}, ϕ_{c_aw}	Interaktionsparameter im binären Gassystem	
ρ	Konvergenzrate	$[-]$
ϱ	Dichte	$[kg/m^3]$
ϱ_{mass}	Massendichte	$[kg/m^3]$
ϱ_{mol}	molare Dichte	$[mol/m^3]$
σ	Standardabweichung	
τ	Tortuosität	$[-]$
χ_α^K	Löslichkeit von Komponente K in Phase α	$[-]$

Indices:

R	Referenzwert
b	den Normalsiedepunkt betreffend
$crit$	den kritischen Punkt betreffend
g	Gas
i	Parameter, Kalibirierungspunkt, Knoten
j	Parameter, Kalibirierungspunkt, Knoten
n	NAPL
$nwett$	nichtbenetzende Phase
pm	poröses Medium
s	(solid), feste Phase, Korngerüst
w	Wasser
$wett$	benetzende Phase
z	bezieht sich auf eine Beobachtung z
α	Phase

Exponenten:

K	Komponente
a	Luft
c	organische Komponente (NAPL)
h	Wärme
n	Iterationsschritt
t	Auswertung zum Zeitpunkt t
w	Wasser

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung

1.1.1 Motivation

Ein großer Teil des Trinkwassers wird in Deutschland aus Grundwasservorkommen gewonnen. Deren Schutz wird deshalb ein hoher Stellenwert beigemessen. Die Entwicklung der letzten Jahrzehnte, vor allem in der Industrie und der Landwirtschaft, hat zu einem zunehmenden Umgang mit wassergefährdenden Stoffen geführt. Bedingt durch die geringen Fließgeschwindigkeiten in einem Aquifer, werden Verschmutzungen in Trinkwasserfassungen manchmal erst Jahre später entdeckt. Ein besonderes Problem in Deutschland sind Altlasten bzw. Altablagerungen. Schätzungen gehen von über 200 000 Altlasten und Verdachtsflächen aus (z.B. Ditterich, 1996 [31]). Die zur Sanierung notwendigen Finanzmittel werden auf 100 bis 300 Milliarden DM geschätzt.

Für die Sanierung der kontaminierten ungesättigten Bodenzone (oberhalb des Grundwasserspiegels) wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt. Sie können grob unterteilt werden in *off–site* bzw. *on–site* Verfahren und *in–situ* Verfahren. Bei off–site und on–site Verfahren wird der kontaminierte Boden ausgehoben, in Reinigungsanlagen behandelt und nach Unterschreiten des jeweils zulässigen Schadstoffgrenzwertes wieder eingebaut. In–situ Verfahren beseitigen die Kontamination direkt im Untergrund. Eine in–situ Sanierungsmethode ist die Bodenluftabsaugung, bei der leichtflüchtige Schadstoffe durch Absaugen der Bodenluft entfernt werden. Der Erfolg dieser Methode hängt stark von

der Flüchtigkeit des Schadstoffs oder NAPLs [1] und der Homogenität des Untergrunds ab. Besonders die in Heterogenitäten von geringerer Permeabilität vorliegenden Schadstoffe können durch die Bodenluftabsaugung schlecht erreicht werden und stellen eine Langzeitkontamination dar. Eine verbesserte Methode für heterogene Böden und schwerer flüchtige NAPLs ist die thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung (Abb. 1.1). Dabei wird Wärmeenergie in den Untergrund eingebracht, wobei die verfahrenstechnische Realisierung verschiedene Möglichkeiten bietet (z.B. durch Heizstäbe, Mikrowellen, heiße Luft, Wasserdampf). Durch die thermische Energie wird der Dampfdruck der Schadstoffe und damit ihre Verdampfungsrate erhöht. Gleichzeitig werden auch im Boden wirkende Kapillarkräfte erniedrigt, sodass immobil im Porenraum vorliegende NAPL–Tropfen teilweise remobilisiert werden können (siehe dazu auch Abb. 1.5). Dampf hat als Wärmeenergieträger den Vorteil, dass die Ausbreitung der Wärmefront sehr stabil und der Transport der thermischen Energie sehr effizient ist.

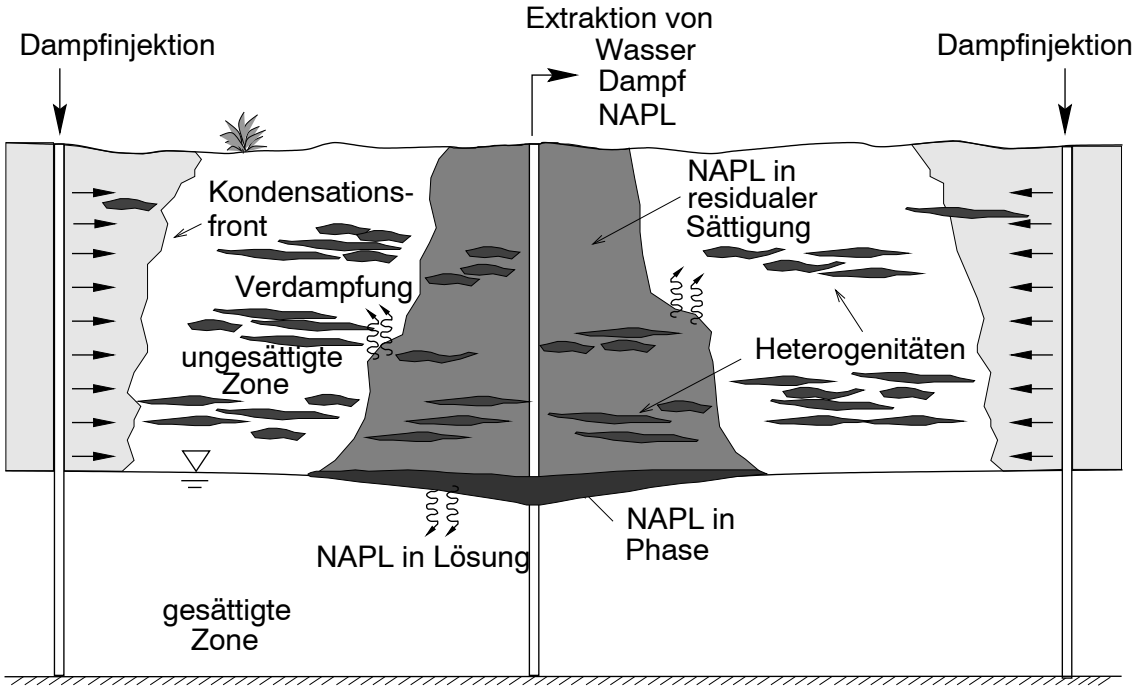

Abbildung 1.1: Thermisch unterstütztes Bodensanierungsverfahren (nach Emmert, 1997 [32])

In Abb. 1.1 ist eine Anwendung von thermisch unterstützter Bodenluftsanierung mittels Dampfinjektion und gleichzeitiger Extraktion der Bodenluft schematisch dargestellt.

[1] NAPL (non–aqueous phase liquid): Der Begriff wurde aus dem Englischen übernommen und bezeichnet flüssige organische Schadstoffe, großteils Kohlenwasserstoffe, die mit Wasser praktisch nicht mischbar sind.

Dampfinjektionsbrunnen werden um die Kontamination herum angeordnet. Es bildet sich eine Dampffront aus, die in Richtung des sich in der Mitte befindlichen Extraktionsbrunnens voranschreitet. Dort werden die Bodenluft mit dem verdampften Schadstoff und das in Phase ankommende NAPL abgesaugt.

Einen großen Teil der grundwassergefährdenden Stoffe stellen NAPLs dar. Diese werden eingeteilt in LNAPL (light NAPL) und DNAPL (dense NAPL), wobei je nachdem unterschieden wird, ob die Dichte größer oder kleiner als die von Wasser ist. Viele Kohlenwasserstoffe sind leichtflüchtig; sie werden weit verbreitet als Lösungsmittel eingesetzt. *m–Xylol* (C_8H_{10}) ist z.B. ein Ausgangsstoff vieler organischer Syntheseprodukte (Betz, 1997 [17]). Jährlich werden weltweit geschätzte 6 - 8 Millionen Tonnen davon produziert. *Mesitylen* (1,3,5–Trimethylbenzol - C_9H_{12}) wird als Lösungsmittel z.B. in Pflanzenschutzmitteln oder als Zwischenprodukt in der Farbstoffindustrie verwendet (jährliche Produktion: ca. 10 000 Tonnen). Während Xylol und Mesitylen als mindergiftig gelten, ist *TCE* (Trichlorethen - C_2HCl_3) krebserregend. Es ist ein sehr flüchtiges DNAPL und wird vorwiegend als Reinigungs- und Lösungsmittel eingesetzt (jährliche Produktion: ca. 600 000 Tonnen, in Deutschland ca. 30 000 Tonnen). In Abb. 1.2 sind einige NAPLs mit ihren chemischen Formelzeichen angegeben. Sie wurden in der Arbeit von Betz (1997) [17] ausgewählt für Sanierungsexperimente, welche wiederum als Anwendungsfälle für das, in dieser Arbeit beschriebene, numerische Modell verwendet wurden.

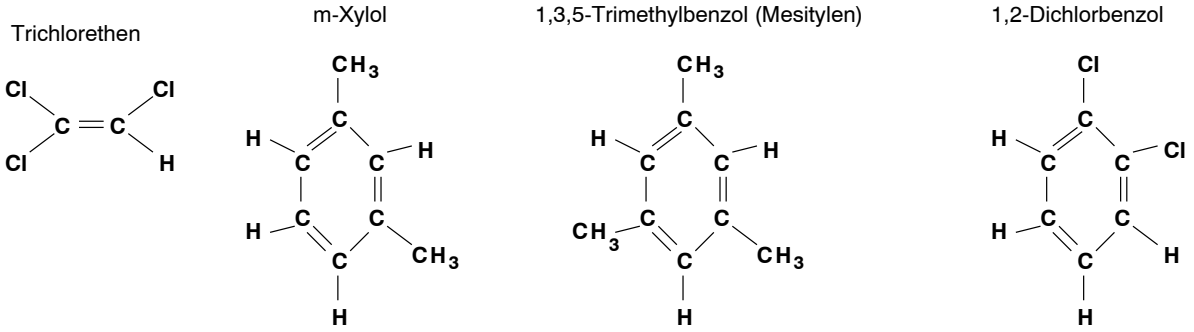

Abbildung 1.2: Chemische Formeln einiger NAPLs

Die numerische Modellierung der bei der Sanierung auftretenden physikalischen Vorgänge ist neben der Förderung eines besseren Prozessverständnisses ein wichtiges Werkzeug im Rahmen von Methoden zur Entwicklung, Optimierung und Durchführung von Sanierungsverfahren. Gegenstand dieser Arbeit sind die theoretischen Grundlagen der numerischen Modellierung von nichtisothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Prozessen zur Simulation von thermisch unterstützter Bodenluftabsaugung. Die Einsatzmöglichkeiten

eines numerischen Simulationsprogramms im Untergrund und Grundwasserbereich sind vielfältig (z.B. Kinzelbach, 1992 [63]). Die Modelle bilden stets eine gute Grundlage, um das Verständnis der ablaufenden physikalischen Vorgänge und Zusammenhänge zu fördern. Die Interpretation von Messdaten kann mit einem numerischen Modell, das alle bekannten Prozesse und Daten von Strömung und Transport berücksichtigt, schneller und objektiver erfolgen als "von Hand". Zur Auswertung von Schadstoffkonzentrationen in Grundwassermessstellen können z.B. das Strömungsfeld und der Transport modelliert werden, um Rückschlüsse auf Art und Ort des Schadstoffeintrags treffen zu können. Im Idealfall soll ein numerisches Modell als Prognosewerkzeug dienen, um z.B. die Ausbreitung von Kontaminationen oder die Auswirkungen hypothetischer Schadensfälle abzuschätzen. Die je nach zu simulierendem Prozess unterschiedliche Menge an unbekannten bzw. unsicheren Modellparametern erfordert vom Anwender dabei ein gutes physikalisches Verständnis, um die Zuverlässigkeit der Prognosen zu bewerten. Die Komplexität der nichtisothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Strömungs- und -Transportprozesse führt bei der Umsetzung in mathematische Formulierungen zu großen Gleichungssystemen mit vielen Unbekannten. Dies erfordert den Einsatz geeigneter numerischer Methoden, kombiniert mit schnellen Algorithmen und Lösungsverfahren, um die Rechenzeiten des Modells auch für praxisrelevante größere Modellgebiete zu minimieren. Bastian & Helmig (1999) [14] beschreiben den Einsatz von Mehrgitterverfahren als ein effizientes Verfahren zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen bei Zweiphasenströmungen in porösen Medien. Ein Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Weiterentwicklung des Mehrgitterverfahrens für die Problematik der prozessadaptiven Mehrphasen–Mehrkomponenten–Formulierung.

1.1.2 Ziel der Arbeit - Gliederung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein numerisches Simulationsprogramm zur Modellierung von nichtisothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Systemen entwickelt. Neben einer umfassenden Erarbeitung der physikalischen bzw. thermodynamischen Grundlagen stand die Entwicklung und Implementation eines prozessadaptiven Algorithmus zur Wahl der Primärvariablen und die dafür erforderliche Weiterentwicklung des im Modell implementierten Mehrgitterverfahrens im Vordergrund. Ein weiterer wichtiger Bestandteil war der Vergleich des numerischen Modells mit Laborexperimenten, um die Einsatzfähigkeit für Problemstellungen in natürlichen Systemen bewerten zu können. Die Arbeit steht in Zusammenhang mit den experimentell ausgerichteten Arbeiten von Färber (1997) [35],

Betz (1997) [17] und Schmidt (2000) [89] sowie der Arbeit von Emmert (1997) [32], die sich mit der numerischen Modellierung von nichtisothermen Gas–Wasser–Systemen beschäftigt.

In der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung *VEGAS* (z.B. Barczewski & Koschitzky, 1996 [9]) werden an der Universität Stuttgart Laborexperimente durchgeführt, die ein besseres Verständnis des komplexen Verhaltens eines nichtisothermen Mehrphasenströmungssystems ermöglichen. Ziel ist dabei u.a. die Weiterentwicklung und Optimierung von thermisch unterstützter Bodenluftabsaugung als ein mögliches in–situ Sanierungsverfahren für NAPL–kontaminierte Böden. Im Rahmen des Forschungsprojekts TUBA wurden Dampf- und Dampf/Luft–Injektionen bei gleichzeitiger Extraktion der im ungesättigten Boden vorliegenden Gasphase untersucht (z.B. Betz et al., 1997 [19]; Betz & Färber, 1996 [18]; Färber & Betz, 1995 [36]; Färber & Betz, 1996 [38], [37]; Schmidt et al., 1998 [90]). Die Experimente umfassen kleinskalige ein- und zweidimensionale Laborexperimente, dreidimensionale Experimente im technischen Maßstab sowie Anwendungen im Feldmaßstab (Theurer et al., 1999 [96]). Dabei wurden zunächst Experimente ohne Schadstoff in einer Säule (1D) und einer Küvette (2D) durchgeführt, um das zeitlich–räumliche Ausbreitungsverhalten der sich einstellenden Kondensationsfront und der damit verbundenen fundamentalen thermischen Transportprozesse zu untersuchen (Färber, 1997 [35]; Emmert, 1997 [32]; Helmig et al, 1998 [56]). In einem weiteren Schritt wurde dann im selben Maßstab das Verhalten der Schadstoffe bei der Dampfinjektion in einem porösen Medium erforscht (Betz, 1997 [17]; Class, 1999 [27]).

Die numerische Modellierung von Laborexperimenten, die unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt wurden, ermöglicht es, die Eignung des Modells zur Beschreibung der physikalischen Prozesse zu überprüfen. Gleichzeitig fördert die Modellierung ergänzend zum Experiment das Prozessverständnis und bietet die Möglichkeit, Parameter zu identifizieren, die im Versuch nicht gemessen wurden. Der wissenschaftliche Austausch mit den experimentellen Arbeiten in *VEGAS* war ein wichtiger Mosaikstein bei der Modellentwicklung. Der Weg von der Problemstellung zu einem numerischen Modell, das in der Lage ist, die relevanten physikalischen Vorgänge zu beschreiben kann in mehrere signifikante Schritte gegliedert werden (z.B. Helmig, 1997 [53]), die die Basis für die Kapiteleinteilung in dieser Arbeit darstellen.

- Kap. 2 beschreibt das **konzeptionelle Modell**. Poröse Medien wie Aquifere und auch die ungesättigte Bodenzone sind sehr komplexe Natursysteme, die im Rahmen

von Modellvorstellungen nicht beliebig detailliert aufgelöst werden können. Auch die Eigenschaften und Interaktionen der an den Strömungsprozessen beteiligten Stoffe müssen vereinfacht wiedergegeben werden, um sie durch mathematische, quantifizierbare Funktionale darstellen zu können. Bei der Entwicklung des konzeptionellen Modells muss der Ingenieur einen sinnvollen Kompromiss zwischen den als relevant zu erachtenden physikalischen, chemischen oder biologischen Vorgängen und dem dazu notwendigen mathematischen und numerischen Aufwand treffen.

- Die durch das konzeptionelle Modell vorgegebenen Vorgänge müssen mit Hilfe eines **mathematischen Modells** quantifiziert werden. Es müssen Bilanzgleichungen der beteiligten Stoffe formuliert werden, wobei in der Strömungsmechanik gemäß der Eulerschen Betrachtungsweise die Bilanzbetrachtung meist an einem ortsfesten Kontrollvolumen erfolgt. Das aus dem mathematischen Modell hervorgehende System zeitabhängiger partieller Differentialgleichungen erfordert zur Lösung die Anwendung geeigneter Diskretisierungsmethoden in Raum und Zeit für das zu beschreibende Modellgebiet. Die Auswahl der **Diskretisierungsverfahren**, die Beschreibung des Modellgebiets durch Anfangs- und Randbedingungen, bzw. allgemein die Umsetzung der mathematischen Formulierungen und Lösungsmethoden in numerische Algorithmen wird als **numerisches Modell** bezeichnet. In Kap. 3 werden diese Zusammenhänge dargestellt. Es werden zudem prozessadaptive Methoden beschrieben, die eine Anpassung des Modells an unterschiedliche Bedingungen je nach Anzahl und Phasenzustand der vorliegenden Stoffe ermöglichen. Die Probleme beim Einsatz von Mehrgitterlösern für die aus der Formulierung der vorliegenden physikalischen Probleme sich ergebenden Gleichungssysteme werden diskutiert.

- Nach der Fertigstellung des numerischen Modells muss die Anwendbarkeit in zwei Schritten geprüft werden. Bei der **Verifikation** des Modells soll gezeigt werden, dass es in der Lage ist, die korrekte Lösung der mathematischen Beziehungen zu ermitteln. Dies geschieht anhand eines Vergleichs von Modellrechnungen mit analytischen oder quasi- bzw. semi–analytischen Lösungen. Die **Validierung** des Modells hat zum Ziel, seine Eignung zur Beschreibung der gekoppelten Prozesse in natürlichen Systemen zu testen. Darüber kann die Simulation von kontrollierten Laborexperimenten Aufschluss geben. Kap. 4 beschreibt verschiedene Anwendungsfälle des entwickelten Simulationsprogramms, einschließlich Verifikation und Validierung. Es werden verschiedene Untersuchungen zu problemspezifischen physikalischen Prozessen und numerischen Methoden (Diskretisierungsverfahren, Mehr-

gitterlöser) erläutert.

- Kap. 5 fasst die wichtigsten Weiterentwicklungen des Programmsystems und Erkenntnisse der Arbeit in einem Überblick zusammen und gibt einen Ausblick auf weiteren Forschungsbedarf.

1.1.3 Stand der Forschung und Literaturübersicht

Die Entwicklung von Mehrphasenströmungsmodellen hatte ihren Ursprung in den 1960er Jahren in der Erdölindustrie (z.B. Aziz & Settari, 1979 [6]). Eine Zusamenstellung von verschiedenen Simulationsprogrammen für die durch Dampfinjektion thermisch unterstützte Ölförderung geben z.B. Aziz et al. (1987) [5]. Coats (1976) [28] bzw. Coats et al. (1974) [29] stellen ein Modell vor, das Strömung und Phasenübergänge für die Phasen Wasser, Wasserdampf und Öl beschreiben kann.

Der Einsatz von Mehrphasenmodellen zur Simulation von Schadstoffausbreitungen im Untergrund bzw. von Sanierungen kontaminierter Bereiche erfordert Modellkonzepte, die auch das Systemverhalten bei sehr geringen Sättigungen der Öl- oder NAPL–Phase wiedergeben. Während Dampfinjektionen bei der Erdölförderung eine möglichst wirtschaftliche Förderung von möglichst großen Mengen zum Ziel haben und somit das im porösen Medium zurückgebliebene Öl nicht von Interesse ist, muss bei Bodensanierungs- bzw. Grundwasserschutzmaßnahmen aufgrund der Toxizität der Kontaminanten eine möglichst vollständige Entfernung des Schadstoffs aus dem Boden angestrebt werden. Mehrphasenmodelle werden auf dem Gebiet des Grundwasserschutzes etwa seit den 1980er Jahren entwickelt. Die Anwendungsbereiche umfassen beispielsweise Schadstoffausbreitungen in porösen bzw. geklüftet–porösen Medien im Nahbereich von Deponien und Endlagerstandorten, Modellierung von Sanierungsszenarien oder auch Süß-/Salzwasser–Strömungen im Bereich von Küstenaquiferen. Kennzeichnend für die jeweiligen Prozesse ist der große Einfluss von Kapillar- und Gravitationskräften.

Die Beschreibung grundlegender Konzepte der Fluidmechanik in porösen Medien unter schwerpunktmäßiger Berücksichtigung von physikalischen Aspekten wird z.B. von Bear, 1972 [15]; Bear & Bachmat, 1989 [16]; Lake, 1989 [69] gegeben. Helmig, 1997 [53] stellt umfassend Konzepte zur Modellentwicklung sowie ihre numerische Umsetzung anhand verschiedener Diskretisierungsmethoden dar.

Es existieren inzwischen eine Vielzahl von numerischen Modellansätzen zur Beschreibung von Mehrphasenströmungen in porösen Medien (siehe z.B. Kueper & Frind, 1990 [67]; Panday et al., 1995 [80]), von denen jedoch noch immer die wenigsten eine Simulation von nichtisothermen Prozessen mit Berücksichtigung von Massenübergängen zwischen den Fluidphasen erlauben. Forsyth (1993) [45] entwickelte ein Modell, welches, basierend auf einem Kontrollierte–Volumen–Finite–Elemente–Verfahren, Massenaustausch zwischen den Fluidphasen wiedergeben kann. In der Fachliteratur gut bekannt ist das nichtisotherme Mehrphasen–Mehrkomponenten–Modell TOUGH bzw. TOUGH2 von Pruess (1987) [83] bzw. (1991) [85]. Diesem liegt ein Integrale–Finite–Differenzen–Verfahren zugrunde. Darauf aufbauend entwickelten z.B. Falta et al. (1995) [33] ein Simulationsprogramm für Dampfinjektionsprozesse in NAPL–kontaminierte poröse Medien sowie Adenakan et al. (1993) [2] ein Modell, welches den Transport mehrerer organischer Komponenten beschreiben kann. Alle diese Modelle weisen noch erhebliche Schwierigkeiten bei praxisrelevanten komplexen Problemstellungen auf, sodass ihre Validierung anhand von Messdaten nach wie vor ein Gebiet intensiver Forschungsarbeiten ist. Emmert (1997) [32] konnte mit seinem nichtisothermen Zweiphasen–Zweikomponenten–Modell, das eine Weiterentwicklung des Programmsystems MUFTE [55] von Helmig (1993) [51] ist, anhand einer Gegenüberstellung von Modellrechnungen und kontrollierten Experimenten einzelne Prozesse identifizieren und Messergebnisse gut reproduzieren.
Die Schwierigkeit bei der Reproduktion gemessener Daten bleibt jedoch, die Zuverlässigkeit der dabei verwendeten Modellparameter zu bestimmen (vgl. Kap. 4.2.3). Von Finsterle (1999) [43] wurde - basierend auf dem oben erwähnten Modell TOUGH2 von Pruess - ein Programmsystem zur Inversen Modellierung entwickelt, mit dem die Bestimmung von Modellparametern sowie deren Zuverlässigkeit anhand von Messdaten durch automatische Minimierung einer Zielfunktion und nachfolgender ausführlicher Fehleranalyse erreicht werden kann.

Zur Lösung der immer komplexer werdenden Modellgleichungen werden zur Zeit schnelle und effiziente Verfahren und Algorithmen entwickelt, worüber die Arbeiten von Bastian (1999) [12] und Helmig (1997) [53] einen guten Überblick geben. Die Konvergenz von Mehrgitterverfahren kann für die vollgekoppelten Mehrphasengleichungen nicht nachgewiesen werden. Der bisherige Einsatzbereich solcher Verfahren beschränkte sich z.B. auf die klassische elliptische Grundwassergleichung oder auf skalare Teilprobleme. Bastian & Helmig (1999) [14] zeigen jedoch, dass Mehrgittermethoden auch für die vollgekoppelten Zweiphasengleichungen eine sehr effiziente Lösungsmethode darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb darauf aufbauend versucht, das Mehrgitterverfahren auch für

noch komplexere physikalische Problemstellungen zu erweitern und zu testen.

Ein weiterer wesentlicher Schwerpunkt der gegenwärtigen Forschung auf dem Gebiet der Mehrphasenströmungen liegt beispielsweise im Bereich der Entwicklung von Upscaling- und Homogenisierungsmethoden (siehe z.B. Braun, 2000 [21]; Allen et al., 1998 [3]). Ziel dabei ist es, die Effekte kleinskaliger Heterogenitäten durch Einführung effektiver Prozesse und Parameter auf einer größeren Betrachtungsskala abzubilden.

1.2 Wesentliche Strömungs- und Transportprozesse

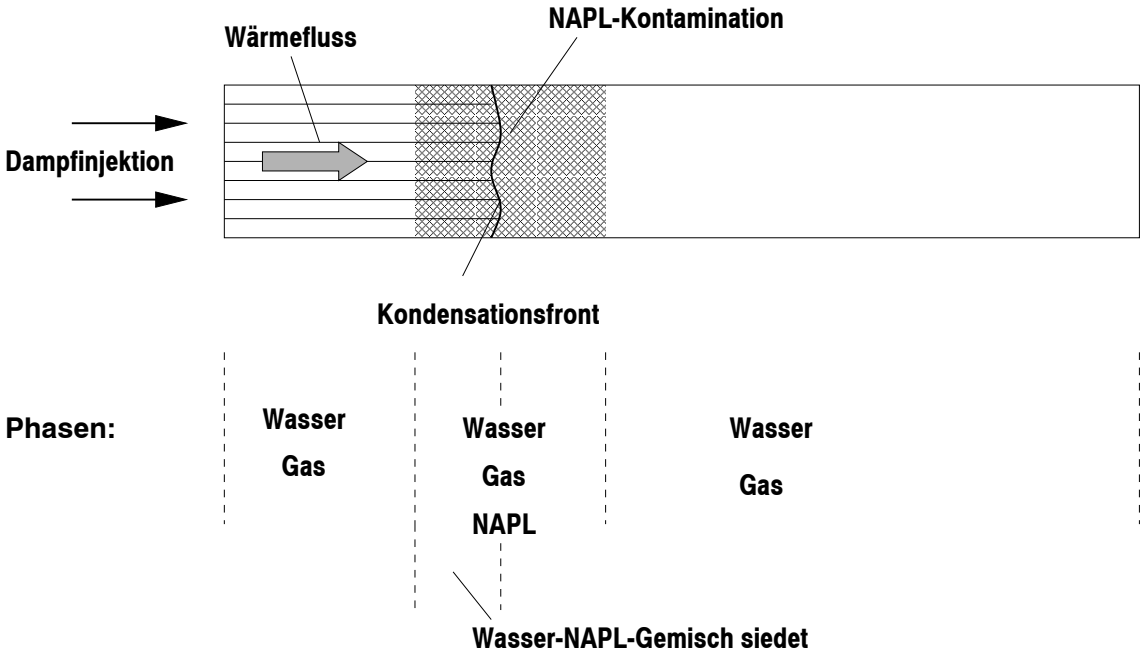

Abbildung 1.3: Prinzipskizze: Dampfinjektion zur Sanierung eines NAPL–kontaminierten porösen Mediums

Abb. 1.3 stellt das Prinzip einer durch ein ungesättigtes poröses Medium fortschreitenden Dampffront zur Beseitigung einer NAPL–Kontamination dar. Die Skizze zeigt schematisch, dass die Kombination der im Porenraum vorliegenden Phasen bereichsweise unterschiedlich ist. Nach der Ankunft der Dampf-/Kondensationsfront an der Kontamination beginnen die Flüssigphasen Wasser und NAPL zu sieden. Das NAPL verdampft und liegt nach einer gewissen Zeit nicht mehr als flüssige Phase vor. Der evaporierte Schadstoff wird mit dem nachströmenden injizierten Wasserdampf bzw. mit der gegebenfalls zusätzlich injizierten Luft in Richtung der Extraktionsstelle (Brunnen) transportiert. Beim Durch-

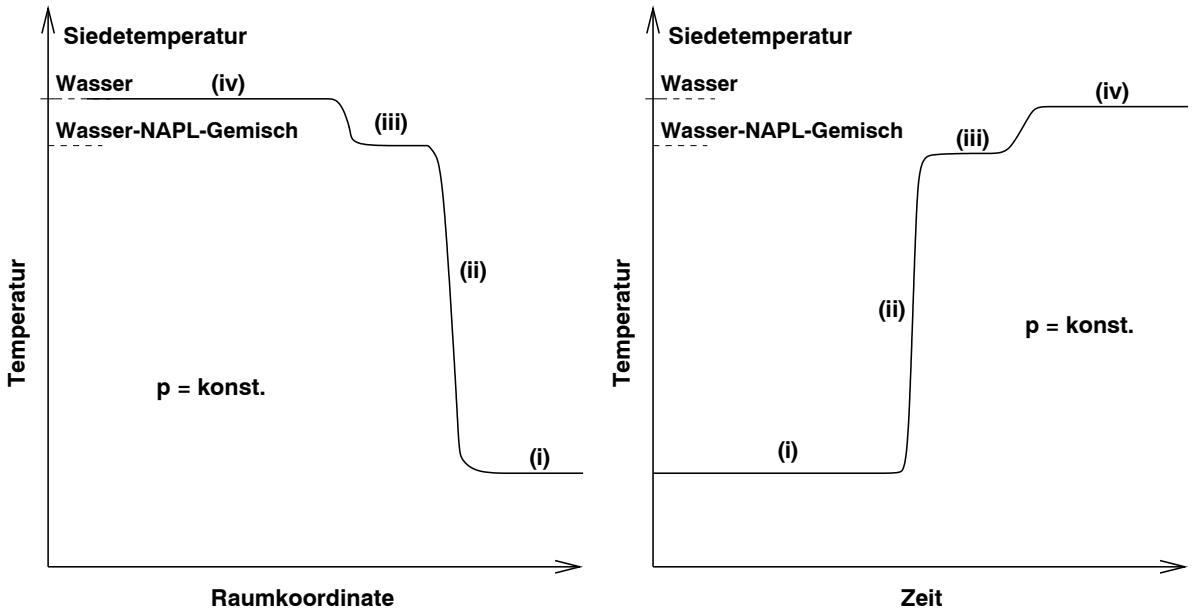

Abbildung 1.4: Sanierung durch Dampfinjektion: Charakteristischer Temperaturverlauf im porösen Medium über den Ort (links) und an einem festen Raumpunkt über die Zeit (rechts)

strömen kühlerer Bereiche kann ein Teil des verdampften NAPLs wieder auskondensieren, sodass es bis zum Erreichen des Extraktionsbrunnens mehrfach verdampft werden muss.

Das gemeinsame Siedeverhalten von zwei nur sehr gering miteinander mischbaren Flüssigkeiten (hier: Wasser, NAPL) wird in Kap. 2.1.7 näher erläutert. Eine Messung der Temperatur an einer Stelle innerhalb der Kontamination liefert den in Abb. 1.4 (rechts) skizzierten charakteristischen zeitlichen Verlauf . Während des gemeinsamen Siedevorgangs von Wasser und NAPL kann eine reduzierte Siedetemperatur - verglichen mit den Siedetemperaturen der jeweils allein vorliegenden Flüssigkeiten - (Segment (iii)) gemessen werden.

Bevor die Dampffront am Messpunkt ankommt, ist die Temperatur auf dem anfänglichen Niveau (i). Dann wird das Passieren der Front durch einen steilen Temperaturanstieg markiert (ii). Anschließend siedet das Phasengemisch (iii) bei einer *Plateautemperatur*, wobei das Ende des Plateaus und der Anstieg auf die Siedetemperatur des reinen Wassers (iv) gleichzeitig das Verschwinden der NAPL–Phase anzeigt.

Der Vorteil der Sanierung mit reinem Dampf ist der damit verbundene effiziente Transport von thermischer Energie in einen kontaminierten Boden. Die Wärmefront ist stabil; ihr Fortschreiten wird auch durch kleinere Inhomogenitäten im Boden nur gering beeinflusst.

Größere Heterogenitäten, die vom Dampf umströmt werden, können durch Konduktion dennoch erwärmt werden. Das Auskondensieren der Dämpfe an der Front birgt die Gefahr des Absinkens von NAPL in tiefere Regionen eines Aquifers. In Kap. 4.3 wird dieses Problem detaillierter diskutiert. Das Verfahren wird deshalb oft in modifizierter Form angewendet, indem zusätzlich Luft in den Boden injiziert wird. Zum einen ist die Luft nicht kondensierbar, zum anderen kann damit die Temperatur des injizierten Gemischs kontrolliert werden. Das Absinken von NAPL an der Front kann damit besser verhindert werden. Die Schwierigkeit bei dieser Methode liegt jedoch stets darin, den Luftanteil im Injektionsgemisch optimal zu steuern.

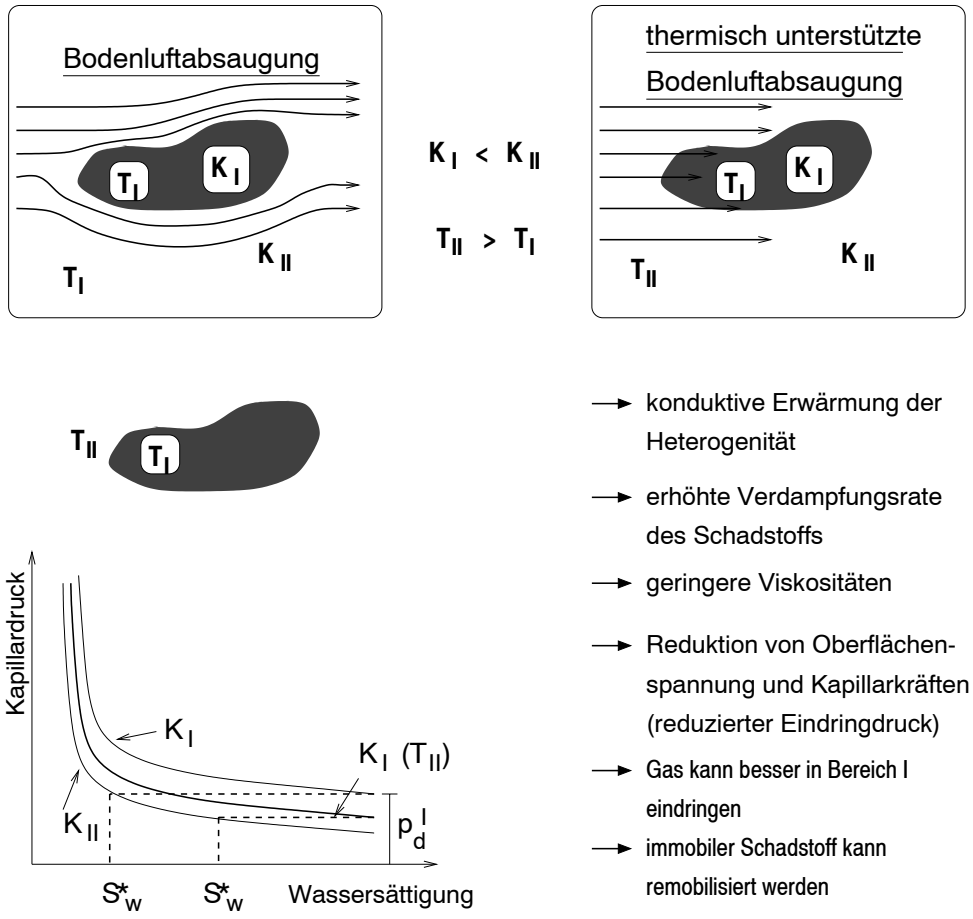

Abbildung 1.5: Effekte durch die Anwendung thermischer Unterstützung bei der Bodenluftabsaugung

Ein wesentlicher Gesichtspunkt thermisch unterstützter Sanierungsverfahren ist, dass gering durchlässige Bereiche besser erreicht werden können. Beim herkömmlichen Verfahren wird lediglich die kalte Bodenluft abgesaugt. Die Luft geht dabei den Weg des geringsten Widerstands und umströmt niederdurchlässige Bereiche (Bereich I in Abb. 1.5), da der

zum Eindringen erforderliche Eintrittsdruck eine Schwelle darstellt, die erst bei großen Luftsättigungen $(1 - S_w^*)$ überschritten werden kann. Durch den Einfluss thermischer Energie werden auch gering permeable Bereiche (Heterogenitäten) durch konduktiven Wärmefluss erwärmt. Dies führt zu den in Abb. 1.5 skizzierten und aufgelisteten Effekten. Immobiles, durch Kapillarkräfte gehaltenes NAPL, kann damit zum einen remobilisiert werden, zum anderen führt die Erwärmung der Heterogenitäten auch dort zu einem verstärkten Übergang des Schadstoffs in die Gasphase.

1.3 Das Simulationsprogramm MUFTE_UG

Entwicklungsplattform für das in dieser Arbeit erstellte Programmmodul ist das Programmsystem MUFTE_UG (Helmig et al., 1998 [57]). Dieses stellt die Grundlage für eine intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit von Forschergruppen des *Instituts für ComputerAnwendungen im Bauingenieurwesen* der Technischen Universität Braunschweig (CAB) und des *Interdisziplinären Zentrums für Wissenschaftliches Rechnen* der Universität Heidelberg (IWR) dar. MUFTE_UG dient zur Entwicklung neuer Diskretisierungsverfahren und schneller Löser zur Simulation von Mehrphasen–Mehrkomponenten–Strömungen in porösen Medien. Es kombiniert die physikalischen Zusammenhänge und die Diskretisierungsmethoden des Programmsystems MUFTE (Multiphase Flow, Transport and Energy Model, CAB) mit den Lösungsmethoden und Mehrgittertechniken des Programmsystems UG (Unstructered Grids, IWR) (z.B. Helmig et al., 1996 [55]; Bastian et al., 1997 [13]). MUFTE_UG ist modular aufgebaut und ermöglicht eine dem jeweils zu beschreibenden Problemfall leicht anzupassende Kombination von entsprechenden Modulen. Die problemspezifischen Module von MUFTE erlauben derzeit die Beschreibung von

- isothermen Einphasen–Zweikomponenten–Strömungen für Salzwasser–Süßwasser–Interaktionsprozesse (Hinkelmann et al., 1999 [59])
- isothermen Zweiphasenströmungen ohne Phasenübergänge für Wasser–NAPL- bzw. Wasser–Gas–Systeme (z.B. Helmig & Huber, 1996 [58]; Bastian & Helmig, 1999 [14])
- isothermen Dreiphasenströmungen ohne Phasenübergänge für Wasser–NAPL–Gas–Systeme (z.B. Croisé et al., 1995 [30])

- isothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Strömungen für Wasser–NAPL–Gas–Systeme (z.B. Huber, 1999 [60])
- nichtisothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Strömungen für Wasser–NAPL–Gas–Systeme

Die Erstellung des letztgenannten Moduls fand im Rahmen der vorliegenden Arbeit statt. Durch den modularen Aufbau von MUFTE_UG können leicht neue numerische Komponenten - wie z.B. alternative Diskretisierungsmethoden für die jeweiligen Differentialgleichungen oder konstitutive Beziehungen - hinzugefügt werden. Derzeit wird - basierend auf dem hier entwickelten nichtisothermen Modul - in Arbeiten von Jakobs (CAB) und Reichenberger (IWR) eine Modellerweiterung zur Simulation nichtisothermer Prozesse in geklüfteten porösen Medien vorgenommen (vgl. Helmig et al. [54]).

Das Hauptziel, das mit der numerischen Toolbox UG verfolgt wird, ist die Bereitstellung einer leistungsfähigen Basis, auf der komplexe Anwendungen aufgebaut werden können. Wesentliche Bestandteile von UG sind Programmeinheiten zur Verwaltung von Geometriedaten und -strukturen, Gittergenerierung und -modifizierung, Diskretisierung, nichtlineare und lineare Löser, Werkzeuge für Postprocessing und Datenvisualisierung. Der Schwerpunkt des UG–Projekts liegt auf der Verwendung von unstrukturierten Gittern, Mehrgittermethoden und parallelem Rechnen.

Das UG–Modul für numerische Algorithmen beinhaltet eine Auswahl von linearen Lösern, nichtlinearen Lösern und Zeitschrittverfahren. Mehrgitterlöser stehen in Verbindung mit verschiedenen Glättern zur Verfügung. Die Auswahl der numerischen Algorithmen kann vom Anwendungsprogrammierer getroffen werden. Dies wird in UG durch eine eigens entwickelte Skriptsprache ermöglicht, die sämtliche UG–Applikationen steuert.

Der Einsatz von Mehrgittermethoden für Mehrphasen–Mehrkomponenten–Strömungen mit adaptiver Wahl der Primärvariablen (Kap. 3.2, 3.6 und 4.5) konnte in dieser Arbeit erstmals realisiert werden.

Kapitel 2

Konzeptionelles Modell

Die numerische Simulation physikalischer Vorgänge erfordert stets als wichtigen Schritt die Erstellung eines Modellkonzeptes, welches die im System relevanten Prozesse beschreibt. Da die Wirklichkeit nicht beliebig detailgetreu erfasst werden kann, spielt der Grad an Abstraktion, mit dem ein natürliches System beschrieben wird, eine bedeutende Rolle. Dies führt zur Formulierung eines konzeptionellen Modells, abhängig von der Betrachtungsskala (siehe Kap. 2.2). Je nach Problemstellung und Größenordnung des zu simulierenden Modellgebietes müssen notwendige und zugleich sinnvolle Annahmen getroffen werden, die das natürliche System vereinfachen. Wichtig ist dabei, dass die zur Simulation der gewünschten physikalischen Vorgänge essentiellen charakteristischen Systemeigenschaften im konzeptionellen Modell erhalten bleiben. Die Beschreibung der Strömungs- und Transportvorgänge erfolgt auf der Grundlage einer Betrachtungsweise nach *Euler*, d.h. es werden die Veränderungen der Strömung (z.B. Geschwindigkeit) für feste Kontrollvolumina im Raum beobachtet. Diese Betrachtungsweise erhält bei fast allen Problemstellungen der Strömungsmechanik den Vorzug gegenüber der nach *Lagrange*, welche z.B. in der Starrkörpermechanik Anwendung findet. Letztere beschreibt die Bewegung einzelner Teilchen im Raum, was im Falle der meisten Strömungen zu einem immensen mathematischen Lösungsaufwand führen würde (z.B. Kobus, 1992 [64]; Truckenbrodt, 1996 [97]).

2.1 Thermodynamische/physikalische Grundlagen

2.1.1 Begriffe und Definitionen

Phasen und Komponenten:

Mit dem Begriff Phase wird Materie bezeichnet, die eine homogene chemische Zusammensetzung und einen räumlich konstanten physikalischen Zustand aufweist. Man unterscheidet zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Phasen. Während in einem porösen Medium nur maximal eine Gasphase existiert, ist das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer flüssiger Phasen möglich. Die Phasen sind durch scharfe Grenzflächen voneinander getrennt, wobei jede Phase aus mehreren Komponenten zusammengesetzt sein kann.
Unter der Annahme, dass keine chemischen Reaktionen stattfinden, werden als Komponenten Bestandteile von Phasen bezeichnet, die sich einer chemischen Spezies zuordnen lassen (z.B. Wasser, Xylol, Sauerstoff). In dieser Arbeit wird die Bodenluft im Porenraum ebenfalls als einzelne (*Pseudo*)–Komponente betrachtet. Da die chemische Zusammensetzung der Luft (N_2, O_2, CO_2) für die zu modellierenden physikalischen Prozesse keine signifikante Bedeutung aufweist, ist diese Abstraktion sinnvoll, um die Komplexizität des konzeptionellen Modells möglichst gering zu halten. Die in dieser Arbeit simulierten Dreiphasen–Dreikomponenten–Systeme bestehen aus den Fluidphasen Wasser (Subskript w), Gas (g) und NAPL (n). Diese setzen sich zusammen aus den Komponenten Wasser (Superskript w), Luft (a) und dem die NAPL–Phase bildenden organischen Schadstoff (c).

Phasenwechsel:

Bei nichtisothermen Mehrphasen–Mehrkomponenten–Prozessen ist die Anzahl der in einem betrachteten Kontrollvolumen vorhandenen Fluidphasen nicht konstant. Bedingt durch Massentransfer von Komponenten zwischen den Phasen (z.B. Verdampfung, Kondensation) oder durch Verdrängungsprozesse können Phasen verschwinden bzw. erscheinen. Eine Änderung der Phasenzusammensetzung im Kontrollvolumen wird als Phasenwechsel bezeichnet.

Extensive, intensive, spezifische Zustandsvariablen:

Der Zustand eines thermodynamischen Systems ist gekennzeichnet durch bestimmte Werte von physikalischen Eigenschaften (z.B. Druck, Temperatur, Dichte, und andere). Zustandsfunktionen sind unabhängig davon, auf welchem Weg ein System in den jeweiligen Zustand gekommen ist. Die Anzahl der unabhängigen physikalischen Systemeigenschaf-

ten (Zustandsvariablen) wird auch als Anzahl der Systemfreiheitsgrade bezeichnet (z.B. Stephan und Mayinger, 1998 [95]). Es lassen sich drei Arten von Zustandsgrößen unterscheiden.
Intensive Größen sind nicht von der Größe des Systems abhängig. Dazu gehören z.B. der Druck und die Temperatur. Intensive Zustandsvariablen sind stetige Funktionen in Raum und Zeit. *Extensive* Variablen sind proportional abhängig von der Größe des Systems (z.B. Masse, Volumen). Man erhält *spezifische* Zustandsvariablen, indem man extensive Größen durch die Menge des thermodynamischen Systems dividiert (z.B. spezifisches Volumen, spezifische Enthalpie). Spezifische Zustandsvariablen sind ebenso wie intensive nicht von der Größe des Systems abhängig. Sie können sich aber von Phase zu Phase unterscheiden.

Thermisches, chemisches, mechanisches Gleichgewicht:
Für nichtisotherme Mehrphasen–Mehrkomponenten–Strömungen kann in einem porösen Medium in vielen Fällen mit ausreichender Genauigkeit die Annahme getroffen werden, dass lokales *thermisches Gleichgewicht* vorherrscht. In der Regel sind die Fließgeschwindigkeiten der Phasen gering, sodass die Zeit, in der sich Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Fluidphasen und auch der festen Phase (Korngerüst) ausgleichen, vernachlässigbar ist.
Das *chemische* Gleichgewicht besagt, dass die chemischen Potentiale der Komponenten, die über die Phasengrenze hinweg von einer Phase in eine andere übergehen können, in den Phasen gleich groß sind. Das chemische Potential einer Komponente kann verstanden werden als die Änderung der Inneren Energie des Systems mit der Änderung der Stoffmenge der Komponente, d.h. die partielle Ableitung der Inneren Energie einer Phase nach der Stoffmenge der Komponente in der Phase.
Man spricht von *mechanischem Gleichgewicht* zwischen Phasen, wenn der Druck über die Phasengrenze hinweg gleich groß ist. Als Beispiel steht die Oberfläche eines Sees (Phase Wasser) in mechanischem Gleichgewicht mit der Umgebungsluft (Phase Gas). In porösen Medien bestehen jedoch - bedingt durch den Kapillardruck (Kap. 2.1.12 und 2.3.1) - Druckdiskontinuitäten an den Phasengrenzen. Die Annahme mechanischen Gleichgewichts ist deshalb nicht möglich. Bei großmaßstäblicher Betrachtung von Mehrphasenströmungen (z.B. in einem regionalen Grundwassermodell) kann die Annahme mechanischen Gleichgewichts dennoch gerechtfertigt sein, da der Einfluss der Kapillarkräfte im Vergleich zur Gravitation verschwindet.

Reversible und irreversible Prozesse:
Alle in der Natur freiwillig ablaufenden thermodynamischen Vorgänge sind irreversible

Prozesse. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass bei jeder freiwillig ablaufenden Zustandsänderung Entropie produziert wird (z.B. Atkins, 1996 [4]). Als Beispiel wird die kinetische Energie von strömendem Wasser bedingt durch Reibungs- und Zähigkeitskräfte in andere Energieformen umgewandelt (Schall, thermische Energie durch Dissipation). Dieser Vorgang bewirkt eine stärkere Verteilung der vorhandenen Energie. Er ist nicht umkehrbar und damit irreversibel. Dagegen verlaufen reversible Vorgänge in einer Abfolge von Gleichgewichtszuständen. Sie erzeugen keine Entropie. Als Idealisierung der Natur werden zur Beschreibung von langsam ablaufenden Strömungsvorgängen in porösen Medien (kleine *Reynoldszahlen*) normalerweise reversible thermodynamische Prozesse und damit auch die im vorigen Abschnitt diskutierten Gleichgewichtszustände angenommen.

Die Irreversibilität bei hydraulischen Vorgängen spielt allerdings im Grundwasserbereich eine nicht immer zu vernachlässigende Rolle. Hysterese–Effekte des Kapillardrucks (Kap. 2.3.1) und der Relativen Permeabilität (Kap. 2.3.2) sind ein Gebiet intensiver Forschung und werden auch in dieser Arbeit, wenngleich nur am Rande (Kap. 4.2.3.3), diskutiert.

2.1.2 Eigenschaften von Einkomponentensystemen

Mit Hilfe von Phasendiagrammen lässt sich der Zustand eines Stoffes (fest, flüssig, gasförmig) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur anschaulich darstellen. Sind Druck und Temperatur eines Stoffes bekannt, so ist auch sein spezifisches Volumen eindeutig bestimmt. Die Phasengrenzlinien in den Diagrammen geben jeweils den Gleichgewichtszustand zwischen zwei Phasen wieder. Die Grenzlinie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase wird als Dampfdruckkurve bezeichnet. Der Dampfdruck ist dabei der Druck der Gasphase, bei dem sich die flüssige und die gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht befinden. Wenn die Gasphase ein Gemisch aus mehreren Komponenten ist, dann entspricht der Dampfdruck eines Stoffes dem Partialdruck seines Dampfes in der Gasphase (siehe Kap. 2.1.5). Die Dampfdruckkurve gibt die Siedetemperatur in Abhängigkeit des Gesamtdrucks der Gasphase an. Die Grenzlinie fest/flüssig ist die Schmelzdruckkurve und die Grenzlinie fest/gasförmig ist die Sublimationsdruckkurve (Atkins, 1996 [4]). Abb. 2.1 zeigt das Phasendiagramm von Wasser als Einkomponentensystem.

Der *kritische Punkt* gibt an, ab welchem Dampfdruck–Temperatur–Zustand eines Stoffes die Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig nicht mehr existiert. Dies bedeutet, dass oberhalb

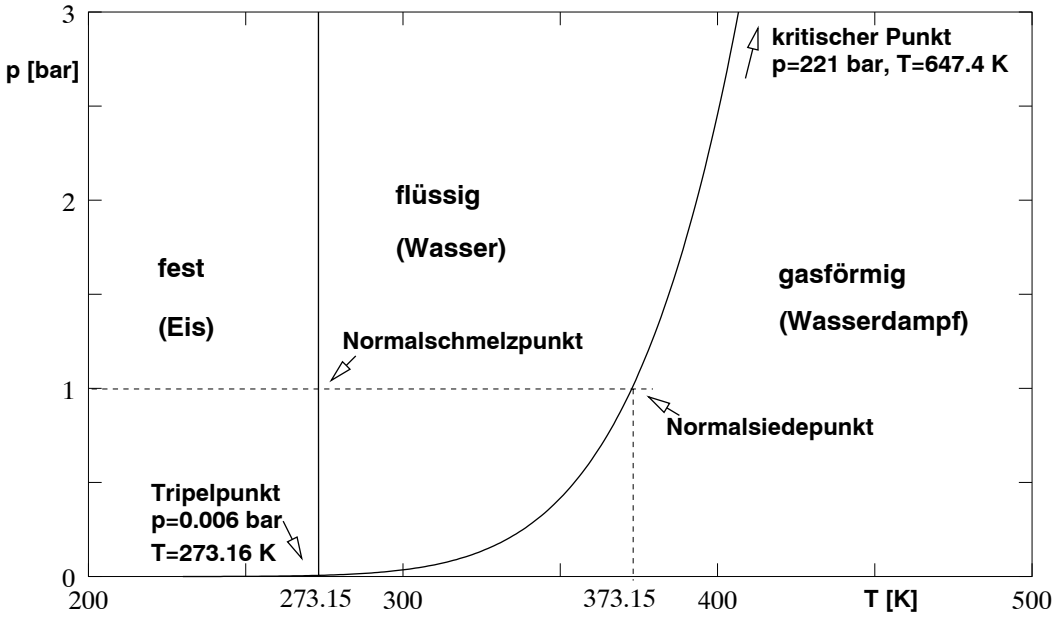

Abbildung 2.1: Phasendiagramm von Wasser

der kritischen Temperatur bzw. oberhalb des kritischen Drucks keine flüssige Phase mehr existiert. Ein anderer wichtiger Punkt im Phasendiagramm ist der *Tripelpunkt*. Er stellt den Schnittpunkt der Phasengrenzlinien dar und beschreibt das einzige Wertepaar von Druck und Temperatur, an dem alle drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) im Gleichgewicht vorliegen. Der Tripelpunkt von Wasser liegt bei 611 Pa (0.006 bar) und 273.16 K (siehe Abb. 2.2).

Anmerkung: Man bezeichnet Temperaturen in der Einheit K (Kelvin [1]) als *absolute* oder *thermodynamische* Temperaturen. Der schwedische Astronom Celsius (1701–1744) konstruierte eine Temperaturskala, indem er das Intervall zwischen dem Normalschmelzpunkt des Eises (1 bar, 273.15 K) und dem Normalsiedepunkt des Wassers (1 bar, 373.15 K) in 100 äquidistante Schritte einteilte. 0° C entspricht damit 273.15 K.

Die praktische Berechnung von Dampfdruckkurven kann mit hinreichender Genauigkeit mit Hilfe der Gleichung von *Antoine* erfolgen:

$$p_{sat}^{K} = 10^{\left(A-\left(\frac{B}{T+C}\right)\right)} \cdot 133.4 \tag{2.1}$$

Der Dampfdruck einer Komponente erhält dabei die Dimension Pa. T ist die Temperatur in [°C]; A, B und C sind stoffabhängige, experimentell bestimmte Konstanten. Diese sind

[1] zu Ehren des englischen Gelehrten Lord Kelvin (1824–1907)

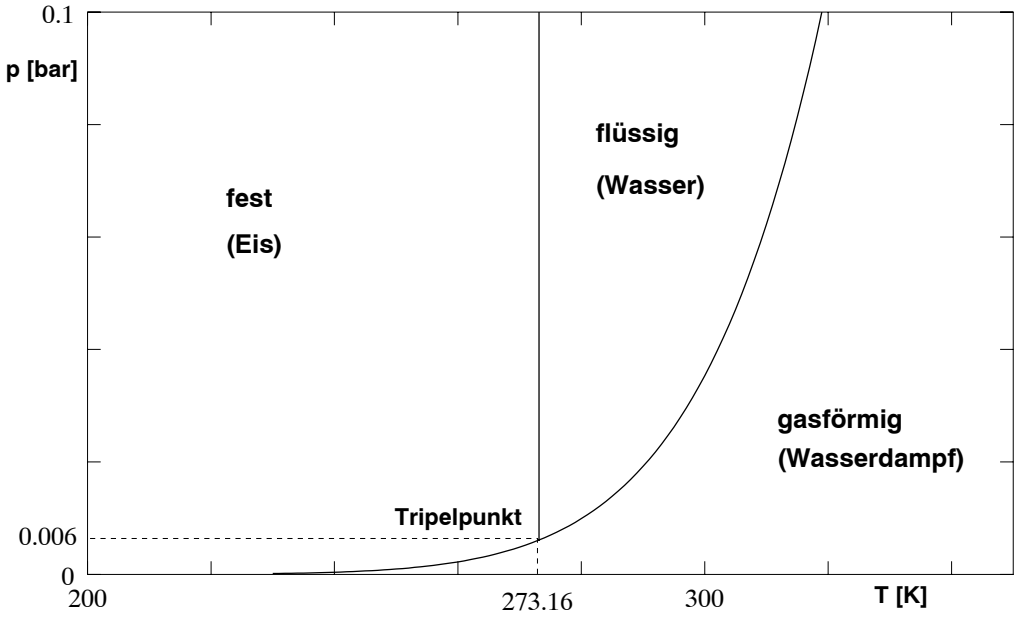

Abbildung 2.2: Phasengrenzlinien im Bereich des Tripelpunktes von Wasser

für viele Stoffe in der Literatur vertafelt (z.B. Reid et al., 1987 [86]). In Tabelle 2.1 sind sie für einige ausgewählte Stoffe angegeben.

Tabelle 2.1: Antoine–Konstanten für Wasser und einige organische Flüssigkeiten

	A	B	C
Wasser	8.07131	1730.63	233.426
Trichlorethen (TCE)	6.51827	1018.603	192.731
m-Xylol	7.00909	1462.266	215.11
1,3,5-Trimethylebenzol (Mesitylen)	7.07638	1571.005	209.728

In Abb. 2.3 sind die mit Hilfe von Gl. (2.1) berechneten Dampfdruckkurven dieser Stoffe graphisch dargestellt.

2.1.3 Ideale und reale Gase

Die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases lässt sich wie folgt formulieren (z.B. Atkins, 1996 [4]; Stephan und Mayinger, 1998 [95]):

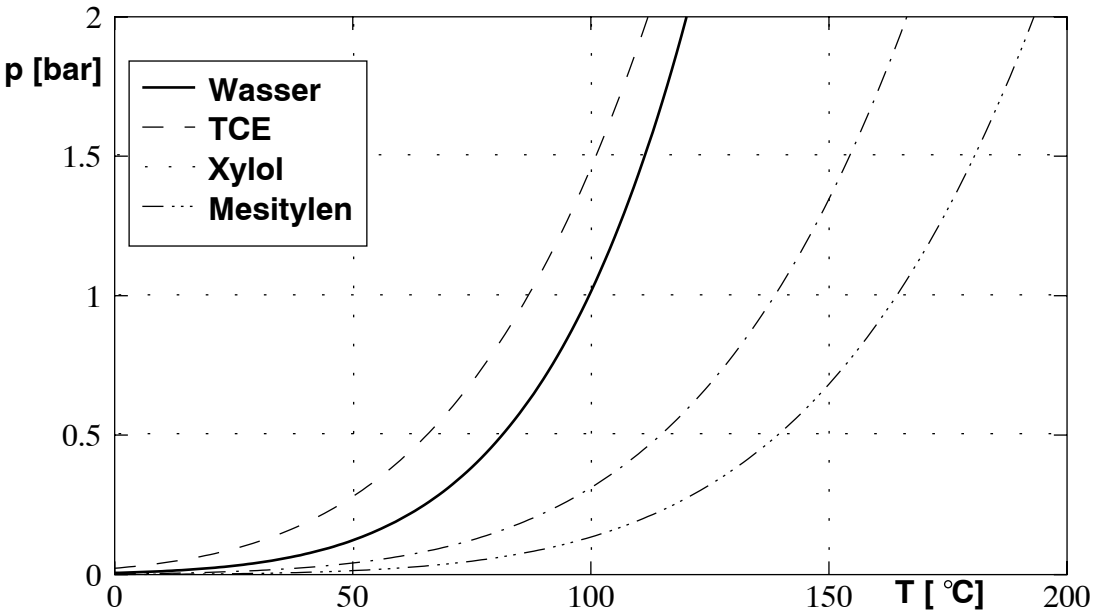

Abbildung 2.3: Dampfdruckkurven von Wasser und ausgewählten NAPLs

$$p = \frac{n\,R\,T}{V} \tag{2.2}$$

Dabei ist n die Stoffmenge (in mol) im Volumen V. R ist die ideale Gaskonstante mit dem Wert $R = 8.314$ J/(mol K), p ist der Druck des Gases (Pa) und T die absolute Temperatur (K).

Reale Gase erfüllen die Zustandsgleichung der idealen Gase (Gl. 2.2) nicht bzw. nur für Drücke, die wesentlich kleiner sind als der kritische Druck. Da der kritische Druck der meisten Stoffe sehr groß gegenüber dem Atmosphärendruck ist, kann das Verhalten ihrer Dämpfe mit guter Näherung wie das eines idealen Gases beschrieben werden. Die Ursache für das vom idealen Gas abweichende Verhalten der realen Gase sind zwischenmolekulare Kräfte. Während gegenseitiges Abstoßen der Moleküle die Expansion des Gases bei Druckerniedrigung bzw. Temperaturerhöhung begünstigt, bewirken Anziehungskräfte eine bessere Kompression bei Druckerhöhung bzw. Temperaturerniedrigung. Maßgebend dafür, welche dieser Kräfte dominieren, ist der Abstand der Moleküle zueinander. Dieser Zusammenhang lässt sich veranschaulichen als Funktion des Drucks mit Hilfe des Realgasfaktors

$$Z = \frac{p\,V}{n\,R\,T} \tag{2.3}$$

Bei kleinen Drücken ist Z annähernd gleich eins. Für sehr hohe Drücke wird $Z > 1$, es dominieren Abstoßungskräfte; dagegen ist für mäßigen Druck in der Regel $Z < 1$, wofür Teilchenanziehung zwischen den Molekülen verantwortlich ist.

2.1.4 Gibbssche Phasenregel

In einem Mehrphasen–Mehrkomponenten–System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (thermisches, chemisches und mechanisches Gleichgewicht sind erfüllt), lässt sich ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade F, der Anzahl der Komponenten K und der Anzahl der Phasen P formulieren:

$$F = K - P + 2 \tag{2.4}$$

Gl. (2.4) ist bekannt als Phasenregel nach *Gibbs*. Die makroskalige Betrachtung der Strömungsprozesse in einem porösen Medium führt jedoch zu einer Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade. Durch die Definition der Sättigungen S_α der Phasen α (Kap. 2.2), die über die Bedingung gekoppelt sind, dass die Summe der Phasensättigungen im porösen Medium gleich eins ist, ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade im System zu

$$F = K - P + 2 + (P - 1) = K + 1 \; . \tag{2.5}$$

Ein Dreiphasen–Dreikomponenten–System hat demzufolge vier Freiheitsgrade. Es müssen dementsprechend vier Gleichungen formuliert werden. Dies geschieht durch die Formulierung von drei Massenbilanzgleichungen für die Komponenten sowie einer Energiebilanzgleichung für das System (Kap. 3.1.3).

2.1.5 Daltonsches Gesetz

Die Zustandsgleichung (2.2) der idealen Gase gilt ebenfalls für ein Gemisch aus idealen Gasen. Der Gesamtdruck p_g einer Mischung idealer Gase ist gleich der Summe der Drücke der Einzelkomponenten im betrachteten Volumen. Der Druck, den eine Einzelkomponente des Gemisches dabei ausübt, wird der Partialdruck p_g^K der Komponente K in der Gasphase genannt. Damit ergibt sich das Daltonsche Gesetz zu

$$p_g = \sum_K p_g^K \ . \tag{2.6}$$

2.1.6 Raoultsches und Henrysches Gesetz

Nachdem im Kap. 2.1.5 bereits auf Gemische idealer Gase eingegangen wurde, werden nachfolgend einige Eigenschaften flüssiger Mischungen im Gleichgewicht diskutiert.

Das Raoultsche Gesetz beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen den partiellen Dampfdrücken (bzw. Partialdrücken) der Komponenten einer Mischung und der anteilmäßigen Zusammensetzung der flüssigen Phase:

$$p_g^K = x^K p_{sat}^K \tag{2.7}$$

x^K steht hierbei für den Molenbruch der Komponente K in der Mischung; p_{sat}^K ist der Dampfdruck der reinen Komponente. Man nennt *ideale Mischungen* solche, die das Raoultsche Gesetz im gesamten Bereich der möglichen Zusammensetzungen erfüllen. Viele Mischungen weichen tatsächlich aber von diesem Gesetz ab. Im Bereich von Zusammensetzungen mit starkem Überschuss einer Komponente nähert sich das Verhalten des Partialdrucks der Komponente im Überschuss jedoch zunehmend dem Raoultschen Gesetz an (siehe Abb. 2.4). Gl. (2.7) kann also in guter Näherung für verdünnte Lösungen zur Berechnung des Partialdrucks des Lösungsmittels verwendet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komponentengemische in flüssiger Phase (z.B. Wasser mit gelöster Luft und gelöstem organischen Schadstoff) weisen jedoch so geringe Lösungsraten auf, dass die Abhängigkeit des Partialdrucks von der Zusammensetzung der flüssigen Phase vernachlässigt werden kann. Der Partialdruck einer Komponente in der Gasphase wird deshalb bei Vorhandensein der entsprechenden Flüssigphase gleich dem Dampfdruck der reinen Komponente berechnet.

Um den Dampfdruck einer in geringer Konzentration in einer flüssigen Mischung vorliegenden gelösten Komponente zu erhalten, ist das Raoultsche Gesetz in der Regel nicht geeignet. (Eine Ausnahme können Mischungen sein, in denen sich die Komponenten chemisch sehr ähnlich sind.) Der Engländer W. Henry entdeckte anhand von Experimenten, dass auch der Dampfdruck des gelösten Stoffes einer stark verdünnten Lösung proportional abhängig vom Molenbruch ist. Anders als beim Raoultschen Gesetz, ist der Propor-

tionalitätsfaktor nicht der Dampfdruck des reinen Stoffes sondern eine experimentell zu bestimmende Konstante (Henry–Koeffizient H_α^K - für die Lösung der Komponente K in der Phase α). Damit lässt sich das Henrysche Gesetz wie folgt formulieren:

$$p_g^K = x^K H_\alpha^K \tag{2.8}$$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei stark verdünnten Lösungen sowohl für das Lösungsmittel (Raoultsches Gesetz) wie auch für die gelöste Komponente (Henrysches Gesetz) eine gute Annäherung für die Abhängigkeit des jeweiligen Dampfdrucks vom Molenbruch möglich ist. Abb. 2.4 veranschaulicht die Gültigkeitsbereiche dieser linearen Approximationen.

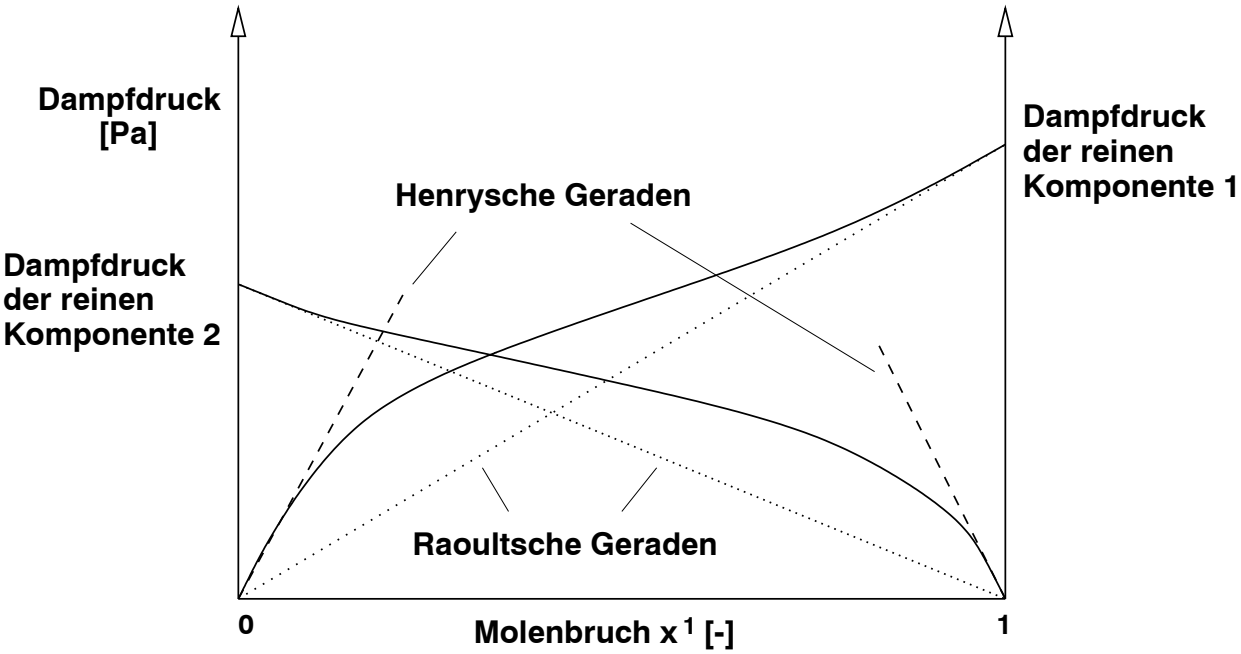

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Partialdruckkurven bei flüssigen Mischungen mit den Grenztangenten nach Raoult und Henry

2.1.7 Eigenschaften von Mehrkomponentensystemen

Physikalische Zustände von Mehrkomponentensystemen bzw. Zustandsänderungen durch Erwärmung, Abkühlung oder Änderungen in der Zusammensetzung der Komponenten hängen sehr stark davon ab, ob und wie gut die Komponenten miteinander mischbar

sind. Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen können deshalb für unterschiedliche Substanzen sehr verschiedene Charakteristika aufweisen. Zur Erklärung wird die Betrachtung nachfolgend auf Gemische aus zwei flüssigen Komponenten beschränkt. Dabei lässt sich eine grobe Einteilung bezüglich der Mischbarkeit der Substanzen treffen:

- Die Substanzen sind vollständig miteinander mischbar. Es bildet sich nur eine flüssige Phase; die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung gehorcht im Fall einer idealen Mischung dem Raoultschen Gesetz (Kap. 2.1.6).
- Die Substanzen sind nicht miteinander mischbar. Der Dampfdruck des Systems aus zwei flüssigen Phasen ist unabhängig von der Zusammensetzung und ergibt sich aus der Summe der Dampfdrücke der reinen Komponenten.
- Die Substanzen sind begrenzt miteinander mischbar. Es bilden sich - abhängig von der Zusammensetzung - eine oder zwei flüssige Phasen.

Abb. 2.5 zeigt das Siedediagramm einer Mischung aus zwei vollständig miteinander mischbaren Komponenten. Die Komponente 1 ist dabei flüchtiger als die Komponente 2, d.h. in anderen Worten, die reine Komponente 1 hat einen höheren Dampfdruck als die reine Komponente 2.

Aus dem Siedediagramm lässt sich die temperaturabhängige Zusammensetzung von flüssiger und gasförmiger Phase im Gleichgewicht ablesen. Unterhalb der Siedelinie existiert nur die flüssige Phase, oberhalb der Taulinie nur Dampf. Dazwischen ist bei gegebener Temperatur (der Druck sei konstant) die Zusammensetzung beider Phasen vollständig bestimmt. Anwendung finden Siedediagramme dieser Art z.B. in der chemischen Verfahrenstechnik zur Bestimmung der Effizienz von Destillationsprozessen. In der Abb. 2.5 lässt sich ein Destillationsvorgang ausgehend von einer Mischung der Komponenten 1 und 2 mit der Zusammensetzung A verfolgen. Erwärmt man die Mischung bis zur Siedetemperatur Ts_A bei dieser Zusammensetzung (Punkt B), so bildet sich Dampf, in dem die flüchtigere Komponente 1 angereichert vorliegt (Punkt C). Wenn man den Dampf in der Destillationsapparatur abführt und abkühlt, so bildet sich ein Kondensat der Zusammensetzung D. Dieser Destillationsvorgang kann nun wiederholt werden bis das Kondensat die gewünschte Zusammensetzung erreicht hat.

Als nächstes wird die Destillation von zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten untersucht. Diese kann verstanden werden als eine gemeinsame Destillation der getrennt vorliegenden Substanzen (Abb. 2.6).

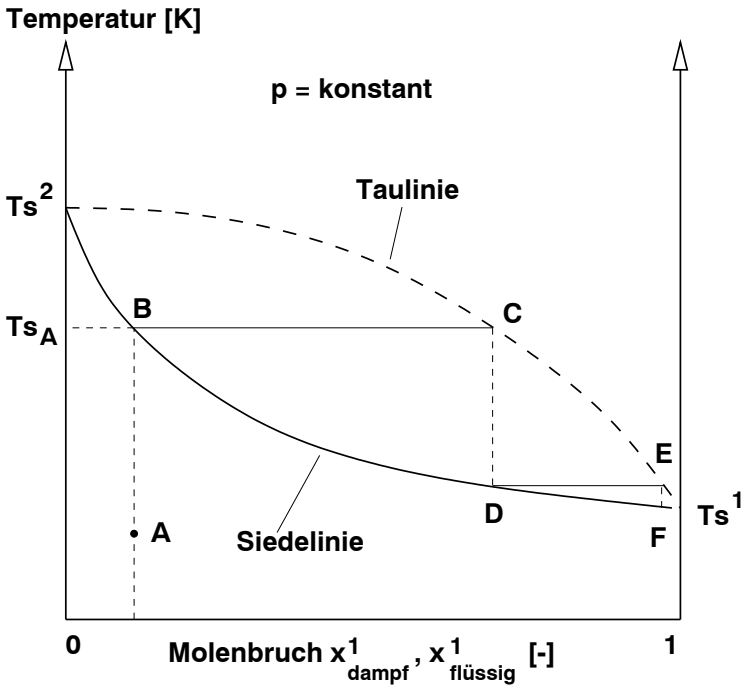

Abbildung 2.5: Siedediagramm von zwei vollständig mischbaren Substanzen

Die Dampfdrücke der Komponenten 1 und 2 seien p^1_{sat} und p^2_{sat}. Dann ergibt sich der Gesamtdampfdruck des Systems zu $p = p^1_{sat} + p^2_{sat}$. Da sich der Siedevorgang gemäß der nach dem Daltonschen Gesetz (Gl. 2.6) berechneten Summe der Dampfdrücke einstellt, wird die Siedetemperatur im Vergleich zu den Siedetemperaturen der reinen Komponenenten herabgesetzt. Bei der sogenannten Wasserdampfdestillation wird in der Verfahrenstechnik diese Eigenschaft ausgenutzt, um wasserunlösliche organische Verbindungen zu destillieren.

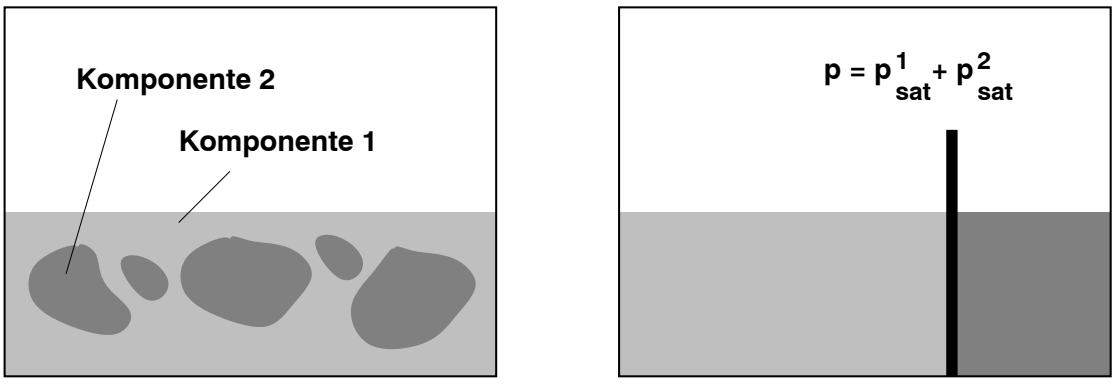

Abbildung 2.6: Modellvorstellung: Sieden von zwei nicht mischbaren flüssiger Substanzen

Flüssigkeiten sind begrenzt miteinander mischbar, wenn sie sich nicht bei beliebiger Temperatur in beliebigem Mengenverhältnis miteinander mischen (Atkins, 1996 [4]). Man spricht von *Entmischung*, wenn durch Zugabe einer flüssigen Komponente 2 zu einer Menge der Komponente 1 bzw. zu einem Gemisch aus 1 und 2 die Löslichkeit von 2 in 1 überschritten wird und sich eine zweite flüssige Phase bildet. Im Phasendiagramm ergibt sich entsprechend eine Mischungslücke. Begrenzt mischbare Gemische können Mischungslücken aufweisen, die durch kritische Entmischungstemperaturen nach oben bzw. unten beschränkt sind. Das bedeutet, dass oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur bzw. unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur keine Entmischung mehr möglich ist.

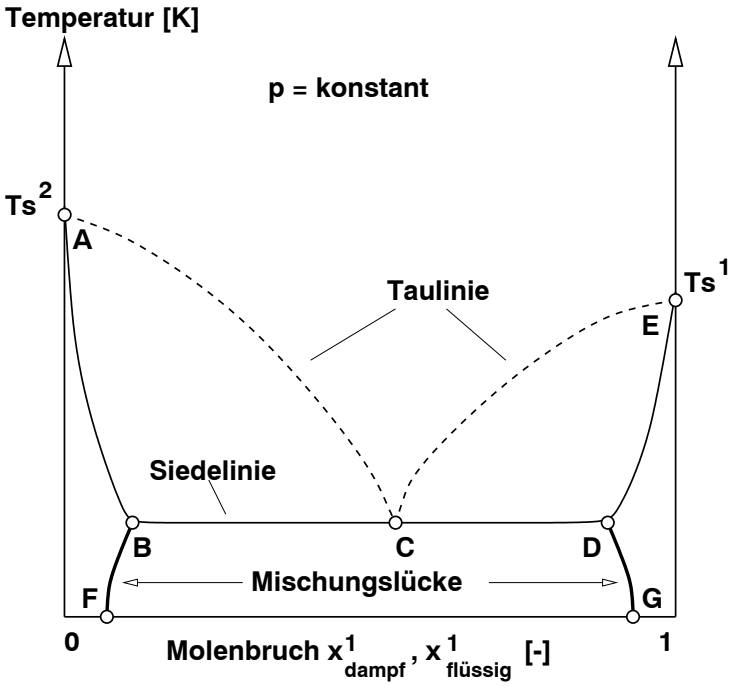

Abbildung 2.7: Siedediagramm von zwei begrenzt mischbaren flüssigen Substanzen

Abb. 2.7 zeigt ein Siedediagramm von zwei begrenzt mischbaren Substanzen 1 und 2 ohne kritische Entmischungstemperatur (das Gemisch beginnt zu sieden bevor die obere kritische Entmischungstemperatur erreicht wird). Ausgehend vom Punkt A, der beim konstanten Druck p die Siedetemperatur der reinen Komponente 2 wiedergibt, sinkt die Siedetemperatur bei Zugabe von flüssiger Substanz 1 bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze am Punkt B (Mischungslücke, es liegen zwei flüssige Phasen vor, während links der Linie A–B–F nur eine flüssige Phase existiert). Die Taulinie gibt dabei die jeweils zugehörige Zusammensetzung des Dampfes an. Vom Punkt B bis zum Punkt D verläuft die Siedelinie waagrecht. Die Siedetemperatur ist unabhängig von den Anteilen der Kompo-

nenten in den beiden Flüssigphasen. Das System siedet in diesem Bereich wie zwei nicht mischbare Flüssigkeiten und die Siedetemperatur kann mit dem Daltonschen Gesetz ermittelt werden. Am Punkt C treffen Siede- und Taulinie aufeinander. Der Dampf, der beim Sieden des Zweiphasengemisches entsteht, hat die Zusammensetzung C und zwar unabhängig von der Zusammensetzung der Flüssigphasen. Man bezeichnet diesen Punkt als *Azeotrop* (von griech.: *unverändert sieden*). Vom Punkt D bis zum Punkt E ist der Anteil der flüssigen Komponente 1 so groß, dass sich die Komponente 2 vollständig löst und wieder nur eine flüssige Phase existiert (rechts der Linie G–D–E).

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Wasser und NAPLs (Betz, 1997 [17]; Lide, 1995 [75])

	Wasser	TCE	m-Xylol	Mesitylen
Molmasse [kg/mol]	0.018	0.130	0.106	0.120
Siedetemperatur [° C]	100	87	139	165
Dampfdruck bei 20° C [bar]	0.023	0.0716	0.008	0.0025
Dichte bei 20° C [kg/m^3]	1000	1460	860	860
Löslichkeit in Wasser bei 20° C in [mol NAPL / mol Wasser] in [g/l]		2.34e-6 1	3.4e-5 0.2	1.35e-5 0.09
Verdampfungsenthalpie bei 25° C [kJ/kg]	2443	266	402	396
spezifische Wärmekapazität bei 25° C [kJ/(kg K)]	4.18	0.96	1.73	1.74

Die in dieser Arbeit betrachteten organischen Flüssigkeiten (NAPL) sind alle mit Wasser nur sehr gering mischbar (siehe Tab. 2.2). Streng genommen sind sie zusammen mit Wasser als begrenzt mischbare Flüssigkeiten zu verstehen, wobei durch die sehr geringe Löslichkeit die Annahme von nicht mischbaren Phasen sinnvoll ist. Damit lassen sich die Dampfdrücke von Wasser und der jeweiligen NAPL–Phase gemäß dem Daltonschen Gesetz zum Gesamtdampfdruck addieren. In Tab. 2.3 sind dazu einige Wasser–NAPL–Gemische sowie die zugehörigen Siedetemperaturen und Dampfdruckverhältnisse bei Atmosphärendruck (1.013 bar) angegeben.

Tabelle 2.3: Systemparameter beim Sieden von Wasser–NAPL–Gemischen bei $p = 1.013$ bar nach Betz (1997) [17]

Gemisch	Dampfdrücke [bar]	Siedetemperatur [° C]	Molenanteil im Dampf [-]
Wasser	0.359	73.4	0.355
TCE	0.654		0.645
Wasser	0.772	92.6	0.762
m-Xylol	0.241		0.238
Wasser	0.894	96.6	0.884
Mesitylen	0.118		0.116

2.1.8 Molenbruch und Massenbruch

Die Zusammensetzung der Fluidphasen im Dreiphasensystem Wasser–NAPL–Gas wird durch die Molen- bzw. Massenbrüche der Komponenten in den Phasen ausgedrückt. Der Molenbruch x_α^K der Komponente K in der Phase α gibt das Verhältnis der Stoffmenge n_α^K (in mol) der Komponente in der Phase zur gesamten Stoffmenge n_α der Phase an. Der Massenbruch X_α^K lässt sich dann berechnen zu:

$$X_\alpha^K = \frac{x_\alpha^K M^K}{x_\alpha^w M^w + x_\alpha^a M^a + x_\alpha^c M^c}\,, \qquad \alpha \in \{w, n, g\}\,, K \in \{w, c, a\} \tag{2.9}$$

M^K ist die molare Masse ($M = m/n$ in kg/mol) der Komponente. Für die Summe der Molen- bzw. Massenbrüche in einer Phase gilt:

$$\sum_K x_\alpha^K = \sum_K X_\alpha^K = 1 \tag{2.10}$$

Unter der Annahme, dass das ideale Gasgesetz (Gl. 2.2) Gültigkeit hat, und mit Verwendung des Daltonschen Gesetzes (Gl. 2.6) können die Molenbrüche der Komponenten in der Gasphase berechnet werden:

$$x_g^K = \frac{p_g^K}{p_g} \tag{2.11}$$

Die Partialdrücke von Wasserdampf und Dampf des Schadstoffes in der Gasphase können bei Vorhandensein der korrespondierenden flüssigen Phasen gleich dem jeweiligen Dampfdruck gesetzt werden. Existiert die entsprechende Flüssigphase nicht, so kann kein Gleichgewicht vorliegen. In diesem Fall ist deshalb der Partialdruck einer Komponente in der Gasphase kleiner als der Dampfdruck. Wie in Kap. 3.2 später erläutert wird, kann dann der Molenbruch der Komponente sinnvollerweise als Primärvariable im Lösungsvektor des Differentialgleichungssystems verwendet werden. Sind die Molenbrüche x_g^w und x_g^c bekannt, so ergibt sich x_g^a aus Gl. (2.10).

Zur Berechnung der Molenbrüche in der Wasserphase wird die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes (Gl. 2.8) angenommen. Dann ergeben sich die Molenbrüche von Luft in Wasser (x_w^a) und von NAPL in Wasser (x_w^c) wie folgt:

$$x_w^a = \frac{p_g^a}{H_w^a} \quad , \quad x_w^c = \frac{p_g^c}{H_w^c} \tag{2.12}$$

H_w^a und H_w^c sind die Henry–Koeffizienten. Diese haben die Einheit eines Drucks und werden experimentell bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit (T in °C) von H_w^a kann mit Hilfe der folgenden Funktion näherungsweise beschrieben werden (z.B. Helmig, 1997 [53]):

$$(H_w^a)^{-1} = \left(0.8942 + 1.47 \cdot e^{-0.04394\,T}\right) \cdot 10^{-10} \qquad [Pa^{-1}] \tag{2.13}$$

Abb. 2.8 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar. Es ist ersichtlich, dass die Löslichkeit von Luft in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Dagegen lässt sich als allgemeine Regel sagen, dass die Löslichkeit organischer Flüssigkeiten in Wasser mit steigender Temperatur eher zunimmt (z.B. Falta et al., 1992 [34]). Funktionen zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten H_w^c sind für NAPLs in der Regel nicht vorhanden. Mangels Messdaten ist als grobe Näherung anzunehmen, dass die Löslichkeit des NAPLs in Wasser nicht temperaturabhängig sei. H_w^c kann dann mit folgendem Ansatz ermittelt werden:

$$H_w^c = \frac{p_{sat}^c}{\chi_w^c} \tag{2.14}$$

p_{sat}^c ist hier der Sättigungsdampfdruck des NAPLs, z.B. nach Gl. (2.1) oder gemäß dem Prinzip der korrespondierenden Zustände (Reid et al. (1987) [86]). χ_w^c ist die Löslichkeit (als Molenbruch) des NAPLs in Wasser (siehe Tab. 2.2).

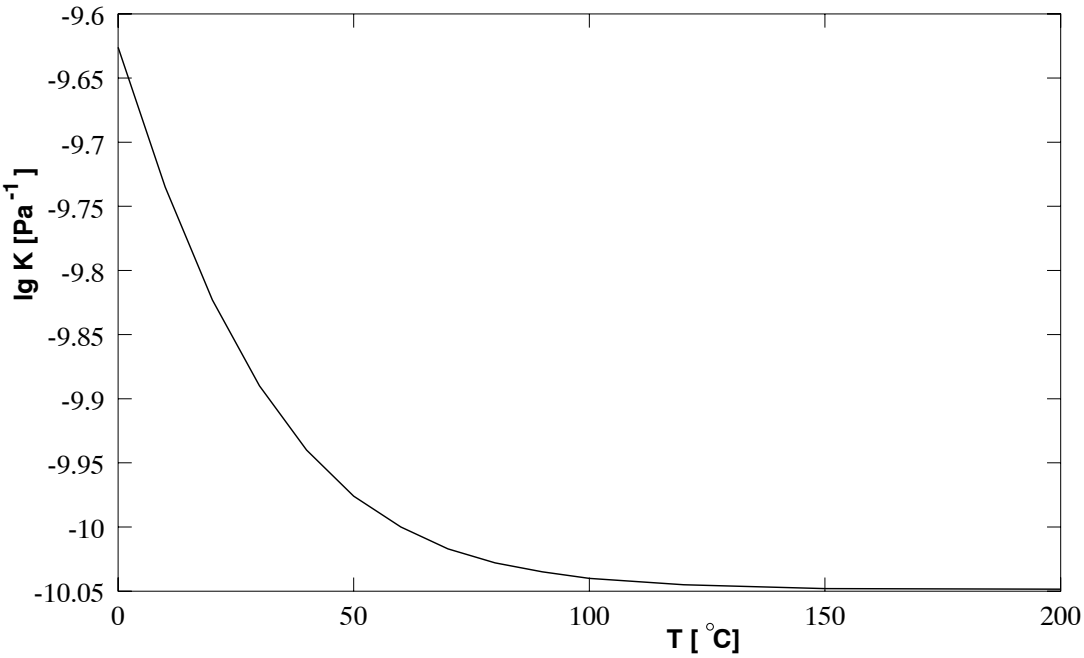

Abbildung 2.8: Logarithmus des Henry–Koeffizienten H_w^a in Abhängigkeit der Temperatur

Während die Löslichkeit des Schadstoffes in der Wasserphase aufgrund seiner Toxizität nicht vernachlässigt werden kann (selbst die geringe Löslichkeit der meisten NAPLs übersteigt die Trinkwassergrenzwerte um ein Vielfaches), ist von untergeordneter Bedeutung, wieviel Wasser und Luft sich in der NAPL–Phase lösen. Im konzeptionellen Modell kann deshalb die Annahme getroffen werden, dass der Molenbruch des Schadstoffes in der NAPL–Phase gleich eins ist.

2.1.9 Dichte

Die Dichte einer Phase ist eine Zustandsgröße, deren totales Differential wie folgt geschrieben werden kann:

$$d\varrho = \varrho\beta_p \, dp + \varrho\beta_T \, dT \tag{2.15}$$

$\beta_p = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial p}$ ist der isotherme Kompressibilitätskoeffizient und $\beta_T = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial T}$ der isobare Volumenausdehnungskoeffizient. Während die Druckabhängigkeit der flüssigen Phasen Wasser und NAPL meistens vernachlässigt werden kann (kleine β_p), ist die Dichte der Gasphase stark abhängig von Druck und Temperatur. Die molare Dichte einer Phase $\varrho_{mol,\alpha}$ (in

mol/m^3) kann bei bekannter Phasenzusammensetzung umgerechnet werden in die Massendichte $\varrho_{mass,\alpha}$ (in kg/m^3):

$$\varrho_{mass,\alpha} = \varrho_{mol,\alpha} \cdot \sum_K x_\alpha^K M^K \tag{2.16}$$

Die molare Dichte wird in dieser Arbeit durch das Subskript *mol* gekennzeichnet. Zur expliziten Unterscheidung wird für die Massendichte das Subskript *mass* verwendet. Ohne diese Subskripte soll ϱ standardmäßig immer die Massendichte repräsentieren. Die molare Dichte der Gasphase kann unabhängig von der Zusammensetzung und unter der Annahme, dass sich die Gasphase wie ein ideales Gas verhält, ermittelt werden durch Umformulierung von Gl. (2.2):

$$\varrho_{mol,g} = \frac{p_g}{RT} \tag{2.17}$$

Der Quotient aus Stoffmenge n und Volumen V ist dabei gerade die molare Dichte. Die Abweichungen des Wasserdampfes sowie des Dampfes des NAPLs vom Verhalten eines idealen Gases werden dabei vernachlässigt, da die Drücke der betrachteten Systeme deutlich unter dem kritischen Druck liegen (z.B. Wasser: $p_{crit} = 221$ bar).

Die Dichte der Wasserphase kann - bedingt durch die nur geringen Löslichkeiten von NAPL und Luft in Wasser - gleich der von reinem Wasser angenommen werden. In der Literatur existieren dazu zahlreiche Tabellenwerke und Funktionen (z.B. International Formulation Committee, 1967 [62]).

Zur Berechnung der molaren Dichte der NAPL–Phase in Abhängigkeit der Temperatur steht die sogenannte Rackett–Gleichung zur Verfügung. Gl. (2.18) ist dazu eine Formulierung nach Lide & Kehiaian (1994) [76]:

$$\varrho_{mol,n} = \left(A_2 \cdot A_1^{1+(1-T/T_{crit})^{2/7}} \right)^{-1} \tag{2.18}$$

Die Parameter A_1 und A_2 sind stoffspezifische, empirisch bestimmte Größen.

Die Dichte der festen Phase (Kornmatrix) hat Einfluß auf die Wärmespeichereigenschaft des porösen Mediums. Als Anhaltswert kann für Sand gelten $\varrho_s = 2650 kg/m^3$. Es ist zu beachten, dass ϱ_s keine gemittelte Dichte des porösen Mediums beschreibt.

2.1.10 Viskosität

Die dynamische Viskosität μ_α eines Fluids ist definiert als das Verhältnis von Schubkraft per Flächeneinheit geteilt durch den Gradienten der Geschwindigkeit. Sie hat deshalb die Dimension (Kraft)(Zeit)/(Laenge)^2 bzw. Pa·s. Die kinematische Viskosität ν_α (in m^2/s) entspricht dem Quotienten aus der dynamischen Viskosität und der Massendichte:

$$\nu_\alpha = \frac{\mu_\alpha}{\varrho_\alpha} \tag{2.19}$$

Die dynamische Viskosität der Gasphase ist stark abhängig von der Zusammensetzung und kann berechnet werden mit Hilfe der Wilke–Methode für Gasgemische bei niedrigem Druck. Diese Methode stellt eine Vereinfachung der kinetischen Gastheorie dar (Reid et al., 1987 [86]). Die Viskosität des Gemisches Luft–Wasserdampf und Schadstoffdampf wird dann ermittelt durch (vgl. Falta et al., 1992 [34]):

$$\mu_g = \frac{x_g^{aw} \cdot \mu^{aw}}{x_g^{aw} + x_g^c \cdot \phi_{aw_c}} + \frac{x_g^c \cdot \mu^c}{x_g^c + x_g^{aw} \cdot \phi_{c_aw}} \tag{2.20}$$

x_g^{aw} ist die Summe der Molenbrüche von Luft und Wasserdampf in der Gasphase. μ^{aw} ist die Viskosität des Luft–Wasserdampf–Gemisches; μ^c ist die Viskosität des Schadstoffdampfes und kann z.B. mit Hilfe der Methode der korrespondierenden Zustände nach Lucas erhalten werden. Diese Methode ist beschrieben z.B. in Reid et al. (1987) [86]. ϕ_{aw_c} und ϕ_{c_aw} sind Interaktionsparameter im binären Gassystem:

$$\phi_{c_aw} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\mu^c}{\mu^{aw}}} \cdot \left(\frac{M^{aw}}{M^c}\right)^{1/4}\right)^2}{\sqrt{8 \cdot \left(1 + \frac{M^c}{M^{aw}}\right)}} \tag{2.21}$$

Dabei sind M^{aw} und M^c die Molmassen des Luft–Wasserdampf–Gemisches und des Schadstoffdampfes. Man erhält ϕ_{aw_c} durch Vertauschen der Subskripte oder durch:

$$\phi_{aw_c} = \frac{\mu^{aw} \cdot M^c}{\mu^c \cdot M^{aw}} \cdot \phi_{c_aw} \tag{2.22}$$

μ^{aw} wird näherungsweise ermittelt, indem die Viskositäten von trockener Luft μ_g^a und reinem Wasserdampf μ_g^w gemäß ihrer Molenanteile gewichtet werden:

$$\mu^{aw} = \frac{\mu_g^a x_g^a + \mu_g^w x_g^w}{x_g^a + x_g^w} \tag{2.23}$$

wobei Ansätze für μ_g^a und μ_g^w aus thermodynamischen Tabellenwerken entnommen werden können (z.B. International Formulation Committee (IFC), 1967 [62]; VDI–Wärmeatlas, 1994 [99]).

Die Viskosität der NAPL–Phase kann nach einer semiempirischen Methode nach Reid et al. (1987)[86] berechnet werden. Vorausgesetzt, dass genügend experimentelle Daten verfügbar sind, gilt:

$$\mu_n = exp(A + B/T + C \cdot T + D \cdot T^2) \tag{2.24}$$

A, B, C und D sind dabei experimentell zu bestimmende Konstanten. Reid et al. stellen noch einige weitere, jedoch weniger exakte, Methoden zur Verfügung falls diese Konstanten nicht vorliegen.
Die Viskosität der Wasserphase kann ebenfalls nach Gl. (2.24) berechnet werden. Alternativ können dazu auch Gleichungen nach IFC [62] verwendet werden. Für beide Flüssigphasen wird die Zusammensetzung zur Ermittlung der dynamischen Viskosität vernachlässigt.

2.1.11 Diffusion/Dispersion

Die Ausbreitungseffekte von Stoffen/Komponenten innerhalb strömender Fluidphasen in einem porösen Medium lassen sich unter dem Begriff hydrodynamische Dispersion zusammenfassen. Diese wird durch zwei unterschiedliche Prozesse - molekulare Diffusion und mechanische Dispersion - beeinflusst, von denen je nach den Strömungseigenschaften der eine oder der andere dominieren kann.

Molekulare Diffusion wird verursacht durch die Bewegung der Moleküle einer Phase. Es kommt, beeinflusst auch von intermolekularen Anziehungs- und Abstoßungskräften, zu Zusammenstößen zwischen den Molekülen. Der Nettotransport einer Komponente innerhalb einer Phase in eine vorgegebene Raumrichtung wird bestimmt durch den Konzentrationsgradienten der Komponente. Auch Temperatur- und Druckgradienten können Ursache für molekulare Diffusion sein. Mechanische Dispersion beschreibt den Transport

von Komponenten aufgrund von Fluktuationen der Geschwindigkeit. Diese Fluktuationen können unterschiedliche Ursachen haben. Auf der Mikroskala (siehe Kap. 2.2.2) ist das Geschwindigkeitsprofil der Fluide im Porenraum parabolisch. Zudem werden die Fließpfade im Porennetzwerk ständig verändert. Auf der Makroskala resultieren Fluktuationen der Fließgeschwindigkeiten auch aus Heterogenitäten in der Struktur des porösen Mediums (z.B. undurchlässige Bereiche in einem Aquifer). Nach Scheidegger (1961) [87] ist die mechanische Dispersion proportional zur mittleren Fließgeschwindigkeit. Da die mechanische Dispersion für kleine Geschwindigkeiten von geringer Bedeutung ist und zudem die zur quantitativen Beschreibung benötigten Längs- und Querdispersionskoeffizienten in der Regel nicht zur Verfügung stehen, wird im Rahmen dieser Arbeit nur molekulare Diffusion im porösen Medium berücksichtigt. Molekulare Diffusionskoeffizienten sind in der Gasphase ($\approx 10^{-5}$ m^2/s) um mehrere Größenordnungen größer als in der Wasserphase ($\approx 10^{-9}$ m^2/s). Deshalb wird nachfolgend nur Diffusion der Komponenten in der Gasphase betrachtet. Dabei kommt das erste Ficksche Gesetz zur Anwendung, welches die Proportionalität eines diffusiven Flusses zum Gradienten der Konzentration beschreibt. Eine allgemeine Form eines diffusiven Flusses J nach dem ersten Fickschen Gesetz kann wie folgt formuliert werden:

$$J = -D\,\mathbf{grad}\,C \tag{2.25}$$

Dabei steht D für den Diffusionskoeffizienten (Diffusivität) und C für eine Konzentration.

Die für die drei Komponenten in der Gasphase (Luft, Wasserdampf, Schadstoffdampf) erforderlichen Diffusivitäten werden nach Falta et al. (1992) [34] aus den Binärdiffusivitäten ermittelt:

$$D_g^w = \frac{1 - x_g^w}{\frac{x_g^a}{D_g^{aw}} + \frac{x_g^c}{D_g^{cw}}} \tag{2.26}$$

$$D_g^c = \frac{1 - x_g^c}{\frac{x_g^w}{D_g^{cw}} + \frac{x_g^a}{D_g^{ac}}} \tag{2.27}$$

D_g^{aw}, D_g^{cw} und D_g^{ac} sind die binären Luft–Wasserdampf, Schadstoffdampf–Wasserdampf und Luft–Schadstoffdampf Diffusivitäten. Aus der Notwendigkeit, dass die Komponentenflüsse J_g^K (siehe Kap. 2.3.3) infolge Diffusion in der Gasphase die Bedingung

$$J_g^a + J_g^w + J_g^c = 0 \tag{2.28}$$

erfüllen müssen, kann auf die Berechnung der Luftdiffusivität verzichtet werden.

Lyman et al. (1980) [77] beschreiben unterschiedliche Ansätze zur approximativen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Nachfolgend wird die Methode nach Wilke & Lee (1955) [104] beschrieben, die zur Berechnung von D_g^{cw} und D_g^{ac} verwendet werden kann. Der binäre Diffusionskoeffizient D_g^{BA} in einem Gemisch aus den Komponenten A und B ergibt sich danach zu:

$$D_g^{BA} = \frac{B^| \, T^{3/2} \sqrt{M^r}}{p_g \, \sigma_{AB}^2 \, \Omega} \tag{2.29}$$

Der Druck der Gasphase p_g besitzt hier die Dimension bar, die Temperatur T ist gegeben in K. Des Weiteren ist $B^| = 0.00217 - 0.00050\sqrt{\frac{1}{M^A} + \frac{1}{M^B}}$ und $M^r = (M^A + M^B)/(M^A M^B)$. $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ entspricht einer charakteristischen Länge und ist eine Funktion der molaren Volumina von A und B beim Siedepunkt ($\sigma_K = 1.18\,(V_K)^{1/3}$; V_K in cm^2/mol). Das Kollisionsintegral Ω ist abhängig von der molekularen Anziehungsenergie ϵ, der Boltzmann–Konstante k und der Temperatur:

$$\Omega = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{exp[T^* \cdot 0.47635]} + \frac{1.03587}{exp[T^* \cdot 1.52966]} + \frac{1.76474}{exp[T^* \cdot 3.89411]} \tag{2.30}$$

mit $T^* = \frac{T}{[(\epsilon/k)_A \cdot (\epsilon/k)_B]^{1/2}}$ und $(\epsilon/k)_K = 1.15 T_b$. Dabei ist T_b^K die Normalsiedetemperatur (in K) der Komponente.

Der binäre Diffusionskoeffizient für Luft/Wasserdampf wird berechnet als Funktion von Druck und Temperatur (Vargaftik, 1975 [101]; Walker et al., 1981 [103])

$$D_g^{aw} = D_{g,R}^{aw} \frac{p_{g,R}}{p_g} \left(\frac{T}{T_R} \right)^{\theta} \tag{2.31}$$

mit $D_{g,R}^{aw} = 2.13 \cdot 10^{-5}$ m^2/s als dem bei der Temperatur $T_R = 273.15$ K und dem Druck $p_{g,R} = 1$ bar experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten. Für das Gemisch Luft/Wasserdampf wird $\theta = 1.8$ gewählt.

2.1.12 Oberflächenspannung, Kapillarität

Das Bestreben von Flüssigkeiten, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen, kann mit Hilfe der Oberflächenspannung γ beschrieben werden. Formal lässt sich ein Zusammenhang mit der Freien Energie des Systems und der Veränderung seiner Oberfläche beschreiben (z.B. Atkins, 1996 [4]). Dabei ändert sich die Freie Energie A des Systems bei Änderung der Oberfläche σ proportional zur Oberflächenspannung:

$$dA = \gamma \, d\sigma \tag{2.32}$$

Gemäß Gl. (2.32) hat die Oberflächenspannung die Dimension $\mathrm{Jm^{-2}}$. Wegen 1 J = 1 Nm wird γ normalerweise in $\mathrm{Nm^{-1}}$ angegeben.

Ein wichtiger Effekt der Oberflächenspannung in einem porösen Medium ist die Kapillarität. Abb. 2.9 zeigt schematisch den Druckunterschied zwischen Wasser- und Gasphase in einer Kapillare. Nach der Laplace–Gleichung ist der Druck auf der konkaven Seite einer Grenzfläche größer als auf der konvexen:

$$p_{nwett} = p_{wett} + \frac{2\gamma cos\theta}{r} \tag{2.33}$$

Dabei ist r der Radius der Kapillarröhre und θ der Kontaktwinkel zwischen dem Rand des Meniskus und der Wand. p_{nwett} und p_{wett} bezeichnen den Druck der nichtbenetzenden und der benetzenden Phase. Für die benetzende Phase gilt $0 < \theta < 90°$. Aus dieser Druckdifferenz zwischen nichtbenetzender und benetzender Phase in einer Kapillarröhre - nachfolgend als Kapillardruck p_c bezeichnet - folgt, dass zur Erfüllung des hydrostatischen Gleichgewichts die benetzende Phase (z.B. Wasser) um $\Delta h = 2\gamma_{gw} cos\theta / \varrho_w g r$ in der Kapillarröhre ansteigt. Der Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand ist nicht eindeutig, sondern hängt von der Vorgeschichte des Systems ab. An der Kontaktlinie der Fluide mit der Kapillarwand bzw. der Feststoffmatrix im porösen Medium spielen Oberflächenkräfte zwischen Feststoff und Fluiden eine Rolle (vgl. z.B. Hassanizadeh & Gray, 1993 [50]). Dabei stellt sich der Kontaktwinkel innerhalb bestimmter systembedingter Minimal- und Maximalwerte abhängig davon ein, ob ein Benetzungs- oder Drainagevorgang stattfindet (Kontaktwinkelhysterese, vgl. Kap. 2.3.1). Ein Benetzungsvorgang liegt vor, wenn das benetzende Fluid in die Kapillare bzw. den Porenraum eindringt, d.h. das benetzende

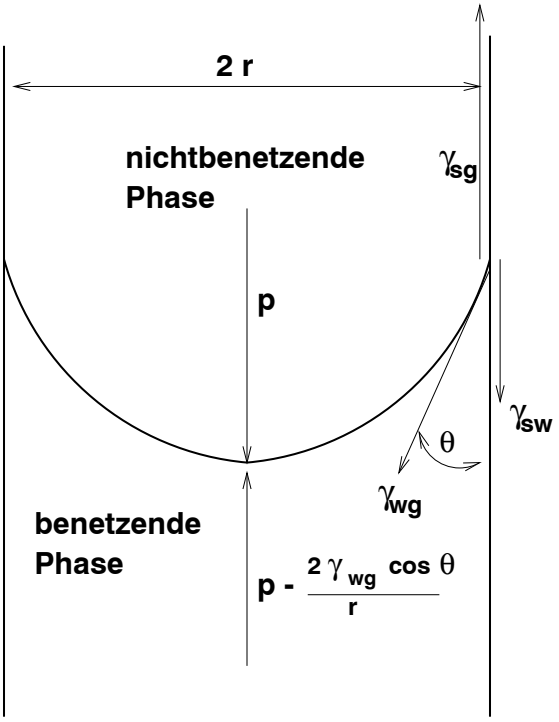

Abbildung 2.9: Gleichgewicht von Wasser-, Gas- und Feststoffphase in einer Kapillarröhre

Fluid verdrängt das nichtbenetzende. Unter einer Drainage wird die Verdrängung eines benetzenden Fluids durch ein nichtbenetzendes verstanden.

Die Oberflächenspannung ist temperaturabhängig. Abb. 2.10 zeigt ihren Verlauf am Beispiel von Wasser. Dagegen ist der Einfluss des Drucks sehr gering und wird vernachlässigt. Damit kann die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Wasserdampf γ_w wie folgt berechnet werden (T in °C):

$$\gamma_w = \left(1 - 0.625 \cdot \frac{374.15 - T}{647.3}\right) \cdot 0.2358 \cdot \left(\frac{374.15 - T}{647.3}\right)^{1.256} \tag{2.34}$$

Ein Effekt, der bei sehr hohen Kapillardrücken in porösen Medien auftritt, ist die Erniedrigung des Dampfdrucks (engl.: *vapor pressure lowering*). Bedingt durch Kapillarkräfte wird das Gleichgewicht einer Komponente in der Gasphase mit seiner entsprechenden flüssigen Phase verändert. Die beim Verdampfen aus der flüssigen Phase austretenden Moleküle müssen neben den intermolekularen Anziehungskräften zusätzlich adhäsive Kräfte der Kornmatrix überwinden. Die *Kelvin*–Gleichung gibt einen funktionalen Zusammenhang für die Dampfdruckerniedrigung in einem Wasser–Luft–System an (p_{sat}^w ist dabei der nur von der Temperatur abhängige Dampfdruck z.B. nach Gl. 2.1):

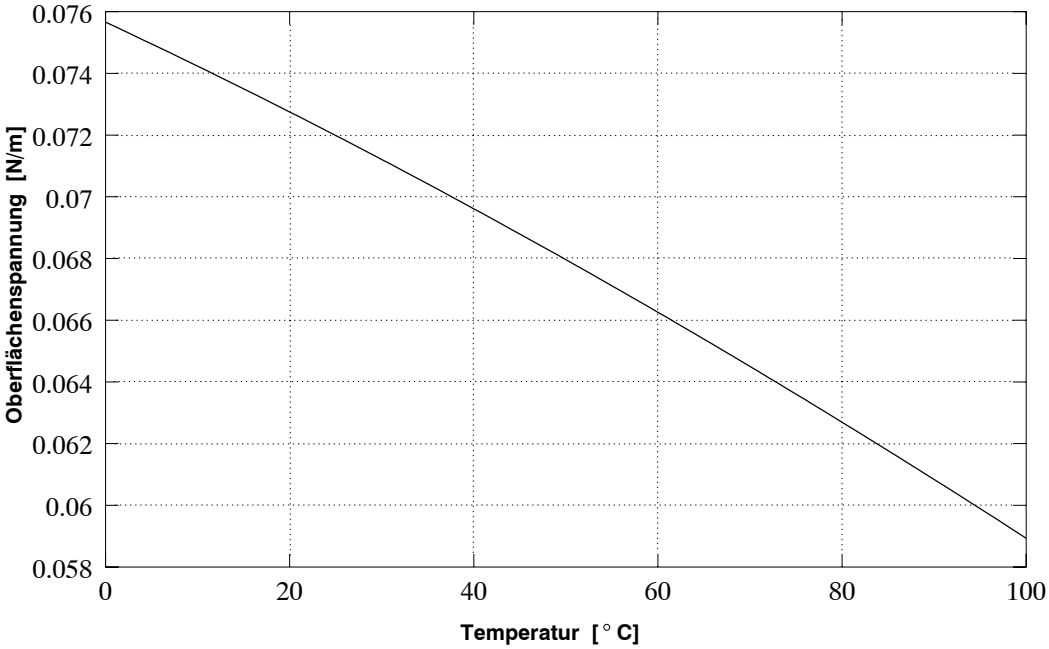

Abbildung 2.10: Oberflächenspannung von Wasser als Funktion der Temperatur (International Formulation Committee, 1967 [62], vgl. Gl. 2.34)

$$p_g^w = p_{sat}^w \cdot e^{-\frac{(p_c - x_g^a p_g) M^w}{\varrho_w R T}} \tag{2.35}$$

Der Einfluss der Dampfdruckerniedrigung wird bei vielen Problemstellungen vernachlässigt, da die Kapillardrücke zu klein sind, um signifikante Veränderungen hervorzurufen.

2.1.13 Innere Energie, Wärmekapazität, Enthalpie

Dieses Kapitel behandelt die kalorischen Zustandsgrößen eines thermodynamischen Systems: Innere Energie, Wärmekapazität bei konstantem Druck, Wärmekapazität bei konstantem Volumen sowie die Enthalpie. Bezogen auf die Masse m eines Systems bzw. einer Fluid- oder Feststoffphase spricht man von den entsprechenden spezifischen Zustandsgrößen.

Die Innere Energie U eines Systems entspricht der Gesamtenergie seiner Moleküle. Ihre Einheit ist J bzw. kg m^2/s^2. Teilt man die Innere Energie durch die Masse des Systems erhält man die spezifische Innere Energie u in J/kg. Für die Formulierung eines Modell-

konzepts für nichtisotherme Dreiphasen–Dreikomponenten–Strömungen sind die spezifischen Größen von erhöhter praktischer Bedeutung. Mit zunehmender Temperatur steigt auch die spezifische Innere Energie an. Die partielle Ableitung der spezifischen Inneren Energie nach der Temperatur bei konstantem spezifischen Volumen liefert die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v:

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \tag{2.36}$$

c_v gibt die erforderliche Energiemenge an, um 1 kg eines Stoffes (oder einer Phase) bei konstantem Volumen um 1 K zu erwärmen. Wird das Volumen des Systems nicht konstant gehalten, so entspricht die dem System zugeführte thermische Energie nicht mehr der Änderung seiner Inneren Energie. Der Differenzbetrag wird in Form von Volumenänderungsarbeit geleistet. Die Summe aus Innerer Energie und Volumenänderungsarbeit (pV) ist ebenfalls eine Zustandsgröße eines Systems und wird als Enthalpie H bezeichnet.

$$H = U + pV \tag{2.37}$$

Damit ergibt sich mittels Division durch die Masse für die spezifische Enthalpie

$$h = u + pv = u + \frac{p}{\varrho}\,. \tag{2.38}$$

Der Anteil der Volumenänderungsarbeit spielt für die kompressible Gasphase eine Rolle, während sie bei den Flüssigphasen Wasser und NAPL näherungsweise vernachlässigt werden kann (Abb. 2.11). Auch die spezifische Enthalpie ist temperaturabhängig. Man bezeichnet ihre partielle Ableitung nach der Temperatur für p = konstant als spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p.

$$c_p = \frac{\partial h}{\partial T} \tag{2.39}$$

Für ideale Gase gilt folgender Zusammenhang zwischen c_v und c_p, wobei beide nur noch von der Temperatur abhängig sind:

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}. \tag{2.40}$$

Beim isobaren Verdampfen von Flüssigkeiten bzw. beim Kondensieren von Dämpfen wird bei gleichbleibender Temperatur die Verdampfungsenthalpie mit der Umgebung ausgetauscht. Diese Änderung der Enthalpie beim Phasenübergang über die Dampfdruckkurve hinweg (vgl. Abb. 2.3 und 2.1) ist in Abb. 2.11 für verschiedene Drücke ablesbar. Innerhalb des Nassdampfgebiets bewirkt eine Energiezufuhr deshalb solange keine Änderung der Temperatur bis die gesamte flüssige Phase verdampft ist. Erst dann steigt bei weiterer Energiezufuhr die Temperatur über die Siedetemperatur an.

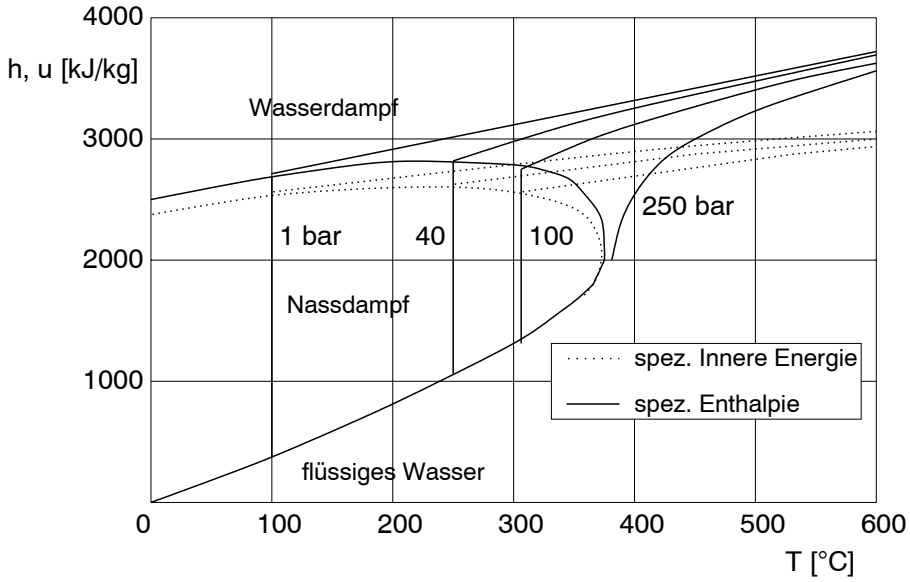

Abbildung 2.11: Spezifische Enthalpie und spezifische Innere Energie von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drücken

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C und 1 bar beträgt etwa 2258 kJ/kg. Dies entspricht der Enthalpiedifferenz zwischen reinem flüssigem Wasser (419 kJ/kg) und reinem Wasserdampf (2677 kJ/kg) bei diesen Druck-/Temperaturbedingungen. Dagegen gilt für viele NAPLs, dass die spezifische Enthalpie ihrer Dämpfe grob um den Faktor 5 geringer ist als die des Wasserdampfes (z.B. Xylol siedet bei 139 °C, 1 bar; beim Verdampfen steigt die spezifische Enthalpie von 170 kJ/kg auf 570 kJ/kg).

Der Phasenzustand eines Stoffes (vgl. Kap. 2.1.2) ist neben der Temperatur auch vom Druck abhängig. Abb. 2.12 stellt deshalb alternativ die Abhängigkeit der Enthalpie des Wassers vom Druck dar.

Zur Berechnung der spezifischen Enthalpie von Wasser und Wasserdampf können Gleichungen des Internationale Formulation Committee (1967) [62] verwendet werden. Reid et al. (1987) [86] beschreiben Näherungsfunktionen zur Ermittlung der spezifischen Enthal-

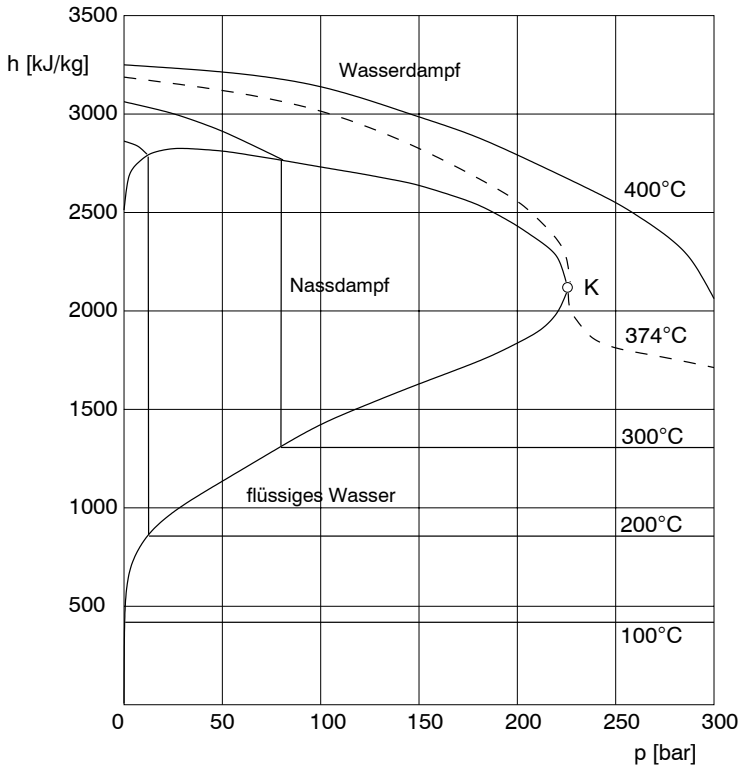

Abbildung 2.12: Spezifische Enthalpie von Wasser in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen

pien der organischen Flüssigkeiten (NAPLs) und ihrer Dämpfe. Für flüssiges NAPL kann die spezifische Enthalpie durch Integration über die spezifische Wärmekapazität erhalten werden:

$$h_n = \int_{T_R}^{T} c_{p,n}\, d\zeta \tag{2.41}$$

wobei T_R für eine Referenztemperatur steht, bei der h_n gleich Null ist (z.B. $T_R = 0°\mathrm{C}$, wichtig für die numerische Simulation sind nicht Absolutwerte der Enthalpie, sondern Enthalpiedifferenzen). Die spezifischen Wärmekapazitäten von NAPLs sind in der Regel nur schwach temperaturabhängig. Das Integral in Gl. (2.41) kann deshalb näherungsweise mit Hilfe einer 2–Punkte Gauss–Quadratur–Formel ausgewertet werden. Zur Berechnung von $c_{p,n}$ existieren verschiedene Näherungsmethoden. Als Beispiel kann die Methode nach Missenard verwendet werden, welche davon ausgeht, dass unterschiedliche Gruppen (z.B. $-CH_3$, C_6H_5-, $-H$) in einem Molekül einen bestimmten Wert zur totalen molaren Wärmekapazität beitragen. Diese Methode gilt jedoch nur mit der Einschränkung, dass

das Molekül keine Doppelbindungen aufweist.

Die spezifische Enthalpie der Gasphase h_g ist abhängig von deren Zusammensetzung. h_g kann berechnet werden aus der Summe der spezifischen Enthalpien der Komponenten in der Gasphase multipliziert mit deren Massenbrüchen (Umrechnung Molen-/Massenbruch siehe Gl. 2.9):

$$h_g = h_g^a X_g^a + h_g^w X_g^w + h_g^c X_g^c \tag{2.42}$$

Die spezifische Enthalpie der Pseudokomponente Luft in der Gasphase erhält man - unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit ihrer spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_{v,a}$ - aus (T in K):

$$h_g^a = c_{v,a} \cdot (T - 273.15) + \frac{RT}{M^a} \tag{2.43}$$

$c_{v,a}$ hat dabei den Wert 733 J/(kg K) (Emmert, 1997 [32]). Für den Dampf des NAPLs wird die spezifische Enthalpie berechnet als die Summe aus der spezifischen Enthalpie des flüssigen NAPLs und der Verdampfungsenthalpie (Falta et al., 1992 [34]):

$$h_g^c = h_n + \Delta h_v^c \tag{2.44}$$

Gl. (2.44) setzt die Annahme voraus, dass sich der NAPL–Dampf nicht über die Siedetemperatur hinaus erwärmt, d.h. überhitzt wird, da ansonsten zusätzlich die spezifische Wärmekapazität des Dampfes mitberücksichtigt werden müsste. Diese Voraussetzung ist jedoch für die Modellanwendungen (siehe Kap. 4) im Rahmen dieser Arbeit stets gegeben. Δh_v^c wird zunächst mit Hilfe der Chen–Methode (Reid et al., 1987 [86]) für den Normalsiedepunkt des NAPLs berechnet:

$$\Delta h_{v,b}^c = \frac{R\,T_{crit}\,T_{b,R}}{M^c} \left(\frac{3.978\,T_{b,R} - 3.958 + 1.555\,ln\,p_{crit}}{1.07 - T_{b,R}} \right) \tag{2.45}$$

Dabei ist $T_{b,R}$ die reduzierte Normalsiedetemperatur ($T_{b,R} = T_b/T_{crit}$). Die Temperaturabhängigkeit von Δh_v^c wird anschliessend durch Anwendung der Watson–Methode berücksichtigt. Dabei ist $T_R = T/T_{crit}$.

$$\Delta h_v^c = \Delta h_{v,b}^c \left(\frac{1 - T_R}{1 - T_{b,R}} \right)^0 .375 \tag{2.46}$$

2.1.14 Wärmeleitfähigkeit

Unter Wärmeleitung versteht man den Transport von thermischer Energie zwischen Molekülen aufgrund eines Temperaturgradienten. Diese Form des Energietransports spielt vor allem bei Festkörpern (z.B. das Korngerüst eines porösen Mediums) eine wichtige Rolle. Bei Flüssigkeiten und Gasen wird sie normalerweise überlagert durch konvektiven Transport mit der Strömung. Das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung beschreibt den konduktiven Wärmefluss J^E proportional zum Temperaturgradienten:

$$J^E = -\lambda \, \mathbf{grad}\, T \tag{2.47}$$

Die Proportionalitätskonstante λ ist die Wärmeleitfähigkeit des Materials. Für isotrope Materialien ist λ ein Skalar. Im Falle nichtisotroper Materialen entspricht sie einem Tensor zweiter Stufe. Z.B. leitet Holz die Wärme in Längsrichtung der Fasern schlechter als quer zur Faserrichtung. Für die Druck- und Temperaturbereiche der in dieser Arbeit untersuchten nichtisothermen Mehrphasenprozesse kann die Wärmeleitfähigkeit der Stoffe als konstant angenommen werden (vgl. Baehr & Stephan, 1998 [8]). Beim Vergleich von Zahlenwerten für λ (Tab. 2.4) wird sichtbar, dass die Wärmeleitfähigkeiten von Festkörpern, vor allem Metallen, deutlich größer sind als die von Flüssigkeiten. Bei Gasen ist die Wärmeleitfähigkeit sehr gering, was z.B. in Isoliermaterialien mit hohem Luftporenanteil ausgenutzt wird.

Tabelle 2.4: Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Stoffe bei 20 °C und 1 bar

Silber	$\approx$ 427 J/(s m K)
Eisen	$\approx$ 81 J/(s m K)
Quarz	$\approx$ 6 J/(s m K)
Wasser	$\approx$ 0.6 J/(s m K)
Luft	$\approx$ 0.026 J/(s m K)

2.2 Skalen

Die Betrachtung von nichtisothermen Mehrphasen–Mehrkomponenten–Strömungen in einem porösen Medium kann auf verschiedenen Skalen erfolgen. Für die numerische Simulation derartiger Strömungen ist die Betrachtung einzelner Moleküle in der Regel nicht durchführbar. Eine Ausnahme davon stellt die *Lattice–Boltzmann–Methode* dar, welche mit Hilfe einer fiktiven Mikrowelt Raum, Zeit sowie die Geschwindigkeit von Fluidpartikeln diskret beschreibt (z.B. Kraftczyk & Rank, 1995 [66]). Diese Methode ist jedoch auf sehr kleine Raum- und Zeitskalen beschränkt. Beispielsweise enthält 1 mol Wasser $6.02 \cdot 10^{23}$ H_2O–Moleküle. Dies entspricht einer Masse von 18 g. Ein gutes Verständnis der molekularen Eigenschaften stellt jedoch die Grundlage dar für eine Beschreibung von Prozessen auf größeren Skalen. Beispielhaft für den Einfluß der molekularen Vorgänge ist die Diffusion der Komponenten innerhalb der Gasphase in einem porösen Medium. Eine charakteristische Größe ist dabei die freie Weglänge λ_f der Gasmoleküle. Diese beschreibt die mittlere Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen mit anderen Molekülen oder der Porenwand zurücklegt. λ_f kann mit Hilfe der kinetische Gastheorie ermittelt werden (z.B. Atkins, 1996 [4]):

$$\lambda_f = \frac{\bar{c}}{z} \tag{2.48}$$

Hier ist $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Für Atmosphärendruck und Temperaturen um 20°C liegt $\bar{c}$ für typische Gase wie z.B. O_2, N_2 im Bereich der Schallgeschwindigkeit (340 m/s). z ist die Stoßhäufigkeit und liegt bei Atmosphärendruck etwa bei $5 \cdot 10^9$ 1/s. Wenn nun der Druck in einem Gas so gering ist und der Porenradius r so klein ist, dass λ_f größer wird als r, kann die nachfolgend eingeführte Betrachtung des Gases als Kontinuum nicht mehr angewendet werden. Man spricht in solchen Fällen von der Knudsen–Diffusion (z.B. Bächle, 1996 [7]). Für $\lambda_f << r$ kann die molekulare Diffusion dagegen mit Hilfe des Fickschen Ansatzes (Kap. 2.1.11) beschrieben werden.

2.2.1 Kontinuumsbetrachtung

Ein fundamentales Konzept der Strömungsmechanik ist die Betrachtung der Fluide als Kontinua (z.B. Bear, 1972 [15]). Eine Mittelung über eine große Zahl von Molekülen erlaubt die Beschreibung eines im Raum kontinuierlich verteilten Stoffes mit Hilfe von Zu-

standsvariablen (Druck, Temperatur). Damit lassen sich Fluideigenschaften definieren wie z.B. Dichte oder Viskosität, die bereits in vorhergehenden Kapiteln beschrieben worden sind.

2.2.2 Mikro-/Makroskala

Durch die Einführung der Kontinuumsbetrachtung wird der Übergang geschafft von der molekularen Ebene zur Betrachtung physikalischer Phänomene auf einer mikroskopischen Ebene, die fortan als Mikroskala bezeichnet wird. Hier liegen Fluidkontinua innerhalb der durch den Porenraum gegebenen festen Oberflächen vor. Um das Fließverhalten der Fluide auf dieser Skala zu berechnen, sind Kenntnisse über die Struktur und Geometrie der einzelnen Poren notwendig. Dies ist nur für relativ einfache Strömungen und kleine Modellgebiete ein realisierbarer Ansatz. Zur Lösung von Strömungsproblemen viskoser Fluide stehen z.B. die *Navier–Stokes*–Gleichungen zur Verfügung.

Vergleichbar zur Kontinuumsbetrachtung, welche den Übergang von der molekularen Ebene zur Mikroskala ermöglicht, wird eine Mittelung über ein repräsentatives Elementarvolumen (REV) des porösen Mediums vorgenommen, um von der Mikroskala zur nächst höheren (Makroskala) zu gelangen. Die Schwierigkeit besteht darin, die richtige Größe des REV zu definieren, so dass die darüber gemittelten Eigenschaften des Porenraums unabhängig davon sind. Gleichzeitig muss das REV deutlich kleiner sein als das Modellgebiet, um durch den Mittelungsprozess die charakteristischen Eigenschaften eines materiellen Punktes im Modellgebiet nicht zu verlieren. Abb. 2.13 stellt die Definition eines REV anschaulich dar.

Abhängig von der Größe eines Volumens V um einen bestimmten materiellen Punkt im porösen Medium ist das Verhältnis $n_{po} = V_{po}/V$ bestimmten, zufälligen Schwankungen unterworfen. Es beschreibt den Anteil des eigentlichen Porenraums V_{po} innerhalb von V. Für $V \to 0$ nimmt n_{po} entweder den Wert 1 oder 0 an, je nachdem, ob der betrachtete Punkt im Porenraum oder im Korngerüst liegt. Ab einer bestimmten Größe V_0 machen sich die Schwankungen nicht mehr signifikant bemerkbar. Das Verhältnis $n_{po,0}$ beim Volumen V_0 wird deshalb als die Porosität ϕ des porösen Mediums bezeichnet. Im Falle des Vorhandenseins von Heterogenitäten auf der Makroskala, kann sich die Porosität für größere Volumina noch ändern. Die Porosität kann in manchen Fällen auch von Druck und Temperatur abhängig sein, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch vernachlässigt wird.

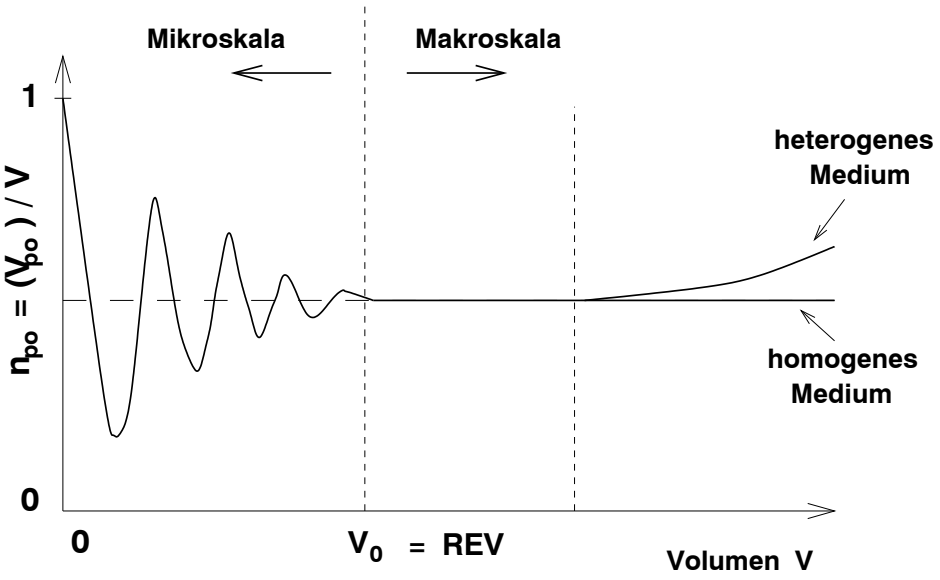

Abbildung 2.13: Definition eines repräsentativen Elementarvolumen (REV) nach Bear (1972) [15]

Das Mittelungskonzept beim Übergang von der Mikro- zur Makroskala durch die Bildung eines REV veranschaulicht Abb. 2.14. Anstatt die Verteilung der flüssigen Phase und der Gasphase sowie des Korngerüsts exakt zu beschreiben, werden lediglich die zugehörigen Volumina anteilmäßig berücksichtigt. Dies führt, unter Annahme einer innerhalb des REV kontinuierlichen und homogenen Verteilung der Phasen, zur Definition neuer Systemgrößen auf der Makroskala. Die Porosität wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt definiert zu

$$\phi = \frac{\text{Volumen des Porenraums im REV}}{\text{Volumen des REV}} \,. \tag{2.49}$$

Als weitere makroskalige Größe ergibt sich die Sättigung S_α einer Phase α zu

$$S_\alpha = \frac{\text{Volumen der Phase } \alpha \text{ im REV}}{\text{Volumen des Porenraums im REV}} \,. \tag{2.50}$$

Da der Porenraum vollständig mit den drei Phasen Gas, Wasser und NAPL ausgefüllt ist, lässt sich die folgende Bedingung formulieren:

$$S_w + S_g + S_n = 1 \tag{2.51}$$

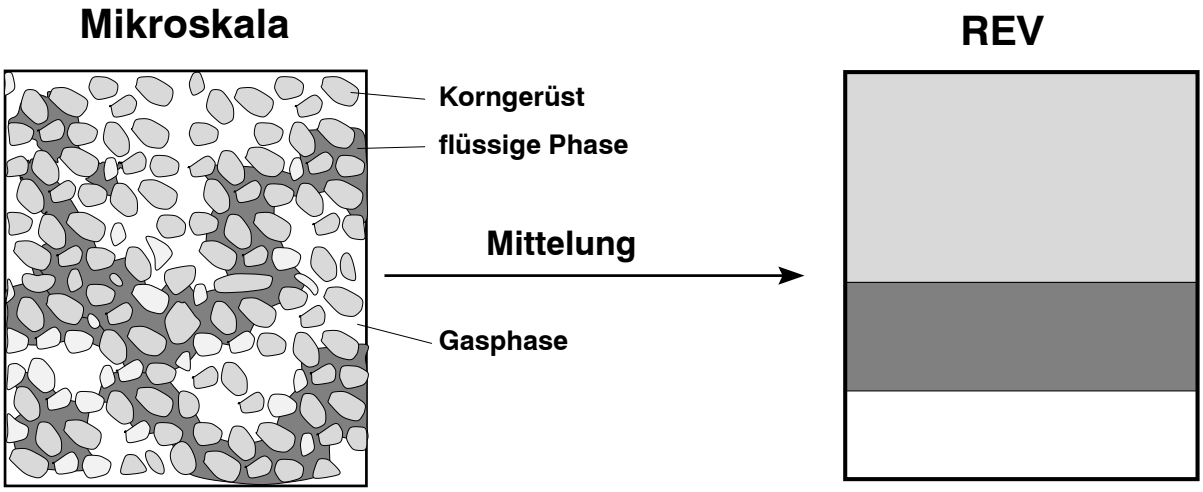

Abbildung 2.14: Übergang von der Mikroskala zum REV

2.3 Makroskalige Systemeigenschaften

In Kap. 2.1 wurden thermodynamische und physikalische Eigenschaften der Fluidphasen beschrieben. Beim Übergang zur makroskaligen Betrachtungsweise der Strömungsprozesse in einem porösen Medium mit Hilfe von REVs müssen zusätzliche Systemeigenschaften berücksichtigt werden, die durch das *Upscaling* entstehen.

2.3.1 Kapillardruck

Zur Beschreibung von Mehrphasenströmungen in porösen Medien spielt der Einfluss des Kapillardrucks eine zentrale Rolle. Gängige Praxis bei der Formulierung von Modellkonzepten ist es, Kapillardrücke als eine empirische Funktion der Phasensättigungen zu beschreiben. Dieses Konzept weist jedoch einige Unwägbarkeiten auf, da es eine Vielzahl komplexer physikalischer Einflussgrößen und Prozesse (z.B. Oberflächenspannung, Korngrößenverteilung, Heterogenitäten, Zusammensetzung der Fluide, mikroskalige Verteilung der Phasengrenzflächen, Residualsättigung) mittels einer relativ simplen Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung ausdrückt (z.B. Hassanizadeh & Gray, 1993 [50]; Scheidegger (1974) [88]). Wie bereits in Kap. 2.1.12 angedeutet, entsteht durch diese nicht explizite Beschreibung von Effekten im Porenraum ein Hysterese–Verhalten der p_c–S–Beziehungen. Neben der Kontaktwinkelhysterese sind dabei insbesondere zwei weitere Ursachen von Bedeutung. Zum einen der sogenannte *Inkbottle–Effekt*, und zum anderen Fluideinschließung (z.B. Sheta, 1999 [93]). Der Inkbottle–Effekt beschreibt, wie bei gleichem Kapil-

lardruck je nach Porengeometrie der Volumenanteil der Phasen vom Strömungsvorgang (Drainage oder Imbibition) abhängig ist. Das Prinzip der Fluideinschließung besagt, dass bei einer Verdrängung der nichtbenetzenden Phase ein Anteil davon in der benetzenden Phase eingeschlossen werden kann. Für diese Arbeit wurde das Hysterese–Verhalten der Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen wie auch das der Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehungen (vgl. Kap. 2.3.2) nicht in Betracht bezogen. Der Schwerpunkt der Arbeit war zunächst, mit Hilfe des in MUFTE_UG implementierten Modellkonzepts das Prozessverständnis für die relevanten physikalischen/thermodynamischen Vorgänge zu fördern sowie den Einfluss verschiedener numerischer Verfahren zu untersuchen. Eine Einbeziehung von Hysterese–Effekten würde die ohnehin nicht einfache Identifikation einzelner Prozesse weiter erschweren. Zudem steht eine richtige quantitative Bestimmung der Hysterese–Kurven für die in dieser Arbeit simulierten Experimente nicht zur Verfügung. Bezüglich des Einflusses von Hysterese für ein Dreiphasensystem Wasser–NAPL–Gas sei auf die Arbeit von Sheta (1999) [93] verwiesen.
Der Einfluss von Temperaturunterschieden auf den Kapillardruck wurde bislang nur in wenigen Arbeiten untersucht. Leverett (1941) [74] schlägt eine Skalierung der Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen mit Hilfe der temperaturabhängigen Oberflächenspannung vor (vgl. Kap. 2.1.12 bzw. Gl. 4.11). She & Sleep (1998) [92] untersuchten den Temperatureinfluss auf die Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen von Luft–Wasser und PCE–Wasser anhand der Drainage- und Imbibitionskurven. Sie fanden heraus, dass mit steigender Temperatur die Kapillardrücke und auch deren Hysterese–Verhalten abnehmen. Mit Hilfe eines Modells nach Grant & Sahlehzadeh (1996) [47] konnten sie ihre Messergebnisse durch *Fitting* des Parameters β_t reproduzieren,

$$p_c = p_{c_R} \left(\frac{\beta_t + T}{\beta_t + T_R} \right) \tag{2.52}$$

wobei für β_t Werte in der Größenordnung von 500 K erhalten wurden. p_{c_r} entspricht dem Kapillardruck bei der Referenztemperatur T_R.

Zweiphasensysteme:
In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von Ansätzen entwickelt, um das Kapillardruck–Sättigungs–Verhalten in einem Zweiphasensystem zu beschreiben. Zu den am meisten verbreiteten Ansätzen gehören dabei die nach Brooks & Corey (1964) [22] (BC) sowie nach van Genuchten (1980) [100] (VG). Beide verwenden dafür parametrisierte Funktionen, die sich aber für den Grenzfall, dass die Sättigung der benetzenden Phase

gegen eins geht, charakteristisch unterscheiden. Gl. (2.53) - BC - und (2.54) - VG - geben die entsprechenden Formulierungen wieder:

$$p_c = p_d \, S_e^{-1/\lambda} \tag{2.53}$$

$$p_c = \frac{1}{\alpha} \left(S_e^{-1/m} - 1 \right)^{1/n} \tag{2.54}$$

$$\text{mit} \quad S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \tag{2.55}$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{2.56}$$

Hier bezeichnen S_e die effektive Sättigung, S_w die tatsächliche Sättigung und S_{wr} die Residualsättigung (vgl. S. 53) der benetzenden Phase (Wasser). p_d, λ, α, m und n sind Parameter, die durch *Fitting* der Kurven an experimentelle Daten zu bestimmen sind. Lenhard et al. (1989) [73] geben einen Zusammenhang zwischen den BC- (p_d, λ) und VG–Parametern (α, m, n) an:

$$\lambda = \frac{m}{1 - m} \left(1 - 0.5^{1/m} \right) \tag{2.57}$$

$$\overline{S_x} = 0.72 - 0.35 \cdot exp(-n^4) \tag{2.58}$$

$$\alpha = \frac{\overline{S_x}}{p_d} \left(\overline{S_x}^{1/m} - 1 \right)^{1-m} \tag{2.59}$$

In Abb. 2.15 wird der Unterschied der beiden Ansätze ersichtlich. Das BC–Modell berücksichtigt explizit das Konzept des Eintrittsdrucks, d.h. den Druck, den die nichtbenetzende Phase übersteigen muss, um in ein ursprünglich ganz mit der benetzenden Phase gefülltes poröses Medium einzudringen. Dagegen geht die VG–Kurve für $S_w \to 1$ gegen den Wert $p_c = 0$ mit dem Vorteil, glattere und kontinuierliche Funktionen zu erhalten, die allerdings dem Eintrittsdruck nur näherungsweise gerecht werden.

Dreiphasensystem:

Formulierungen von Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen in einem Dreiphasensystem

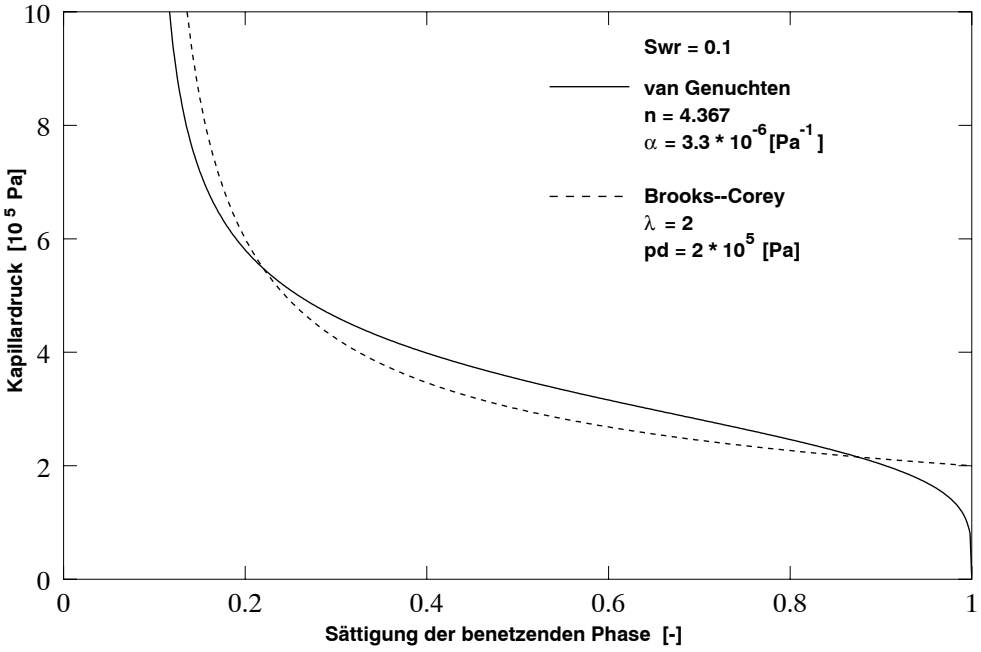

Abbildung 2.15: Vergleich der p_c–S_w–Beziehungen nach Brooks–Corey und van Genuchten

Wasser–NAPL–Gas sind aufgrund der Komplexität des Systems schwierig zu ermitteln und dementsprechend bislang nur vereinzelt verfügbar. Im folgenden wird eine Methode nach Parker & Lenhard (1987) [81] verwendet, welche als Grundlage die Parametrisierung nach dem VG–Modell benutzt. Dazu werden vereinfachende Annahmen für das Systemverhalten getroffen. Die Wasserphase sei stets diejenige Phase mit der größten Benetzungsfähigkeit. NAPL sei benetzend im Vergleich zur Gasphase und nichtbenetzend im Vergleich zur Wasserphase. Damit lässt sich die Verteilung der Fluidphasen in den Poren - wie in Abb. 2.16 (Gebiet 1) dargestellt - idealisieren und die Kapillardrücke für das Dreiphasensystem durch eine Kombination der beiden Zweiphasensysteme Wasser–NAPL und NAPL–Gas ermitteln. Leverett (1941) [74] beschreibt die Druckdifferenzen im Dreiphasensystem mittels einer Skalierung der Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung für ein Gas–Wasser–System entsprechend dem Verhältnis der Oberflächenspannungen. $p_{c_{nw}}$ ist dabei eine Funktion von S_w, während $p_{c_{gn}}$ eine Funktion von $S_t = S_w + S_n$ ist. Die Skalierungsparameter β_{nw} und β_{gn} werden nach Lenhard (1994) [70] folgendermaßen berechnet:

$$\beta_{nw} = \frac{\sigma_{gn} + \sigma_{nw}}{\sigma_{nw}} \tag{2.60}$$

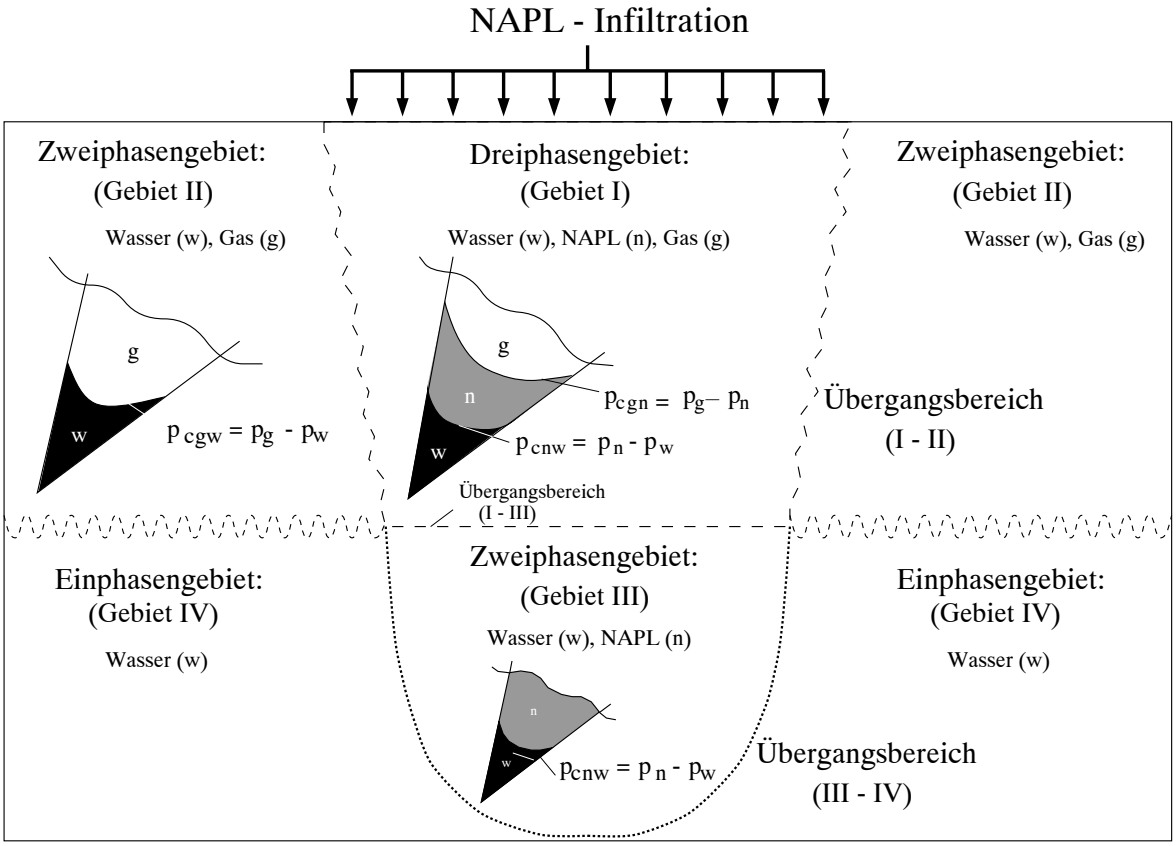

Abbildung 2.16: Modellvorstellung der Phasen- und Kapillardruckverteilung nach Leverett (1941) [74]

$$\beta_{gn} = \frac{\sigma_{gn} + \sigma_{nw}}{\sigma_{gn}} \tag{2.61}$$

Damit ergeben sich

$$p_{c_{nw}}(S_w) = \frac{1}{\beta_{nw}} p_{c_{gw}} \tag{2.62}$$

und

$$p_{c_{gn}}(S_t) = \frac{1}{\beta_{gn}} p_{c_{gw}} \, . \tag{2.63}$$

Ausgehend vom totalen Druck, welcher gleich dem Druck der Gasphase (p_g) ist, können damit die Drücke der NAPL- und Wasserphase erhalten werden:

$$p_n = p_g - \Theta p_{c_{gn}}(S_t) - (1 - \Theta) \left[p_{c_{gw}}(S_w) - p_{c_{nw}}(S_w = 1) \right] \tag{2.64}$$

$$p_w = p_n - \Theta p_{c_{nw}}(S_w) - (1-\Theta)\left[p_{c_{nw}}(S_w = 1)\right] \tag{2.65}$$

$\Theta = min(1, \frac{S_n}{S_{nr}})$ stellt hier einen kontinuierlichen Übergang vom Dreiphasensystem zum Zweiphasensystem im Fall des Verschwindens der NAPL–Phase sicher.

Die zur Berechnung der β–Parameter nach Gl. (2.60) und (2.61) benötigten Werte σ_{gn} und σ_{nw} wurden in der Versuchseinrichtung VEGAS für eine Auswahl von NAPLs experimentell bestimmt und sind in Tab. 2.5 aufgelistet. Die damit berechneten β–Parameter (z.B. Xylol: $\beta_{gn} = 2.20$, $\beta_{nw} = 1.83$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Lenhard & Parker (1987) [71] angegebenen Werten (2.11 bzw. 1.91).

Tabelle 2.5: Experimentell ermittelte Oberflächenspannungen zwischen NAPLs und Wasser bzw. zwischen NAPLs und Luft [N/m] nach Schmidt (1999)

NAPL	σ_{gn} NAPL–Luft	σ_{nw} NAPL–Wasser
Mesitylen	0.02633	0.0390
Xylol	0.02790	0.0336
TCE	0.03091	0.0313

Der beschriebene Skalierungsansatz berücksichtigt nicht den Einfluss des Kontaktwinkels und damit der *Spreitung*, d.h. die Tendenz der NAPL–Phase zur Ausbreitung zwischen der Grenzfläche Wasser/Gas. NAPLs mit negativen Spreitungskoeffizienten (vgl. Adamson, 1982 [1]) liegen unterhalb einer kritischen Sättigung aufgrund ihrer hohen inneren Kohäsion diskontinuierlich als Tropfen zwischen Wasser- und Gasphase vor. Damit wird die gemäß Abb. 2.16 getroffene Annahme der Phasenverteilung im Porenraum verletzt, dass im Falle einer NAPL–Sättigung größer Null nur Grenzflächen zwischen Wasser/NAPL und NAPL/Gas nicht aber zwischen Wasser/Gas existieren.

2.3.2 Relative Permeabilität

Die intrinsische Permeabilität $\mathbf{K}$ (Einheit m^2) stellt eine charakteristische Größe eines porösen Mediums dar. Sie ist zu unterscheiden von der hydraulischen Leitfähigkeit $\mathbf{K_f}$, welche zusätzlich den Einfluss von Viskosität und Dichte des strömenden Fluids berücksichtigt (Einheit m/s):

$$\mathbf{K_f} = \mathbf{K}\frac{\varrho\,\mathbf{g}}{\mu} \tag{2.66}$$

Wenn mehrere Fluidphasen im Porenraum vorliegen, so beeinträchtigen sie sich gegenseitig in ihrem Strömungsverhalten (z.B. Helmig, 1997 [53]). Dem wird Rechnung getragen, indem man die rechte Seite von Gl. (2.66) mit einer dimensionslosen Zahl, der Relativen Permeabilität $k_{r\alpha}$ einer zu betrachtenden Fluidphase α, multipliziert. Das Produkt aus $\mathbf{K}$ und $k_{r\alpha}$ wird als *effektive Permeabilität* der Fluidphase bezeichnet. Die Relative Permeabilität steht in Zusammenhang mit der Phasensättigung, wobei $k_{r\alpha}$ mit zunehmendem S_α ebenfalls ansteigt. Die Residualsättigung ist dabei diejenige Sättigung, ab der eine Phase mobil wird, d.h. ihre Relative Permeabilität nimmt Werte größer als Null an. Die Residualsättigung wird auch in vielen Ansätzen für Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen verwendet, wobei sie dabei strenggenommen nur einen *Fitting*parameter darstellt.

Zweiphasensystem:
In der Literatur ist eine Vielzahl von Ansätzen für Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehungen zu finden (vgl. Sheta, 1999 [93]). Einige davon sind empirische Funktionen, andere verwenden aus den Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen abgeleitete Funktionen. Ausgehend von den Porennetzwerk- bzw. Kapillarröhrenmodellen nach Burdine (1953) [23] oder Mualem (1976) [79] können Relative–Permeabilität–Sättigungs–Beziehungen aus den Kapillardruck–Sättigungs–Beziehungen von Brooks & Corey (1964) [22] bzw. von van Genuchten (1980) [100] für Zweiphasensysteme bestimmt werden. Der Brooks–Corey–Ansatz liefert für die benetzende (*w*etting) und die nichtbenetzende (*n*on–wetting) Phase

$$k_{rw} = S_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \tag{2.67}$$

$$k_{rn} = (1-S_e)^2\left(1-S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}\right) \tag{2.68}$$

und der van Genuchten–Ansatz ergibt

$$k_{rw} = \sqrt{S_e}\left[1-\left(1-S_e^{1/m}\right)^m\right]^2 \tag{2.69}$$

$$k_{rn} = (1-S_e)^{\frac{1}{3}}\left[1-S_e^{1/m}\right]^{2m} \tag{2.70}$$

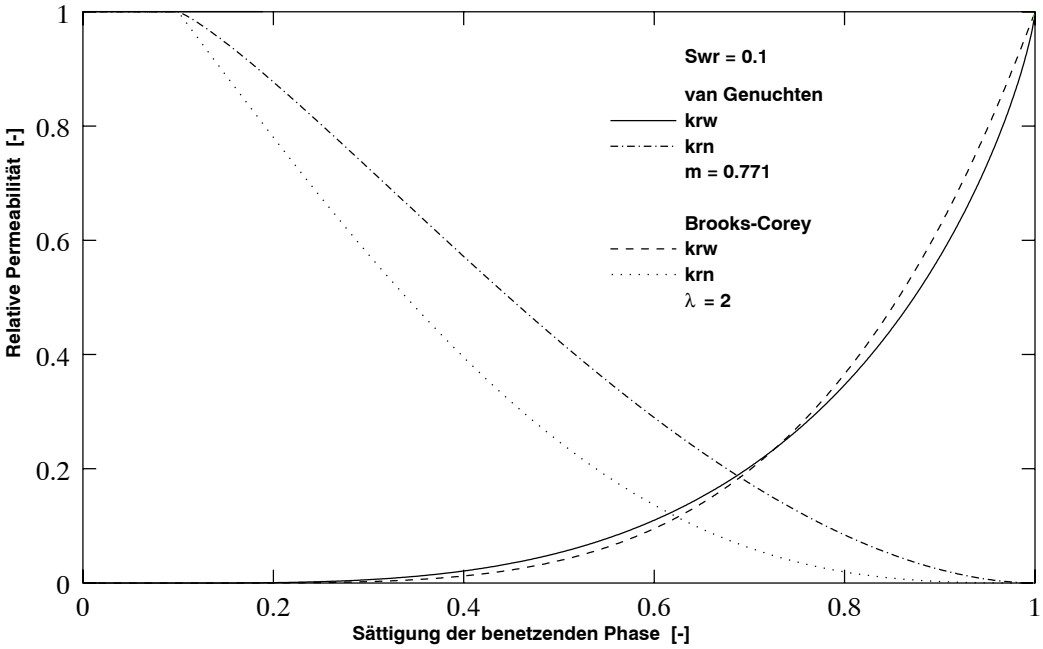

Abbildung 2.17: Vergleich der k_r–S_w–Beziehungen nach Brooks–Corey und van Genuchten

In Abb. 2.17 sind diese beiden Ansätze im Vergleich graphisch dargestellt. Der Anstieg der Relativen Permeabilität im Bereich geringer Sättigungen ist für die nichtbenetzende Phase stärker als für die benetzende. Der Grund liegt darin, dass die benetzende Phase bevorzugt die kleineren Poren ausfüllt und deshalb schlechtere Fließbedingungen vorfindet als die nichtbenetzende Phase in den größeren Poren (vgl. nächster Abschnitt).

Dreiphasensystem:
Es wird angenommen, dass die Relative Permeabilität von Wasser im Dreiphasensystem (Wasser–NAPL–Gas) nur von der Wassersättigung selbst abhängig ist. Wegen seiner größten Affinität gegenüber den Bodenkörnern, füllt Wasser unabhängig von NAPL- und Gassättigung immer die kleinsten Porenräume aus. Dagegen weist die Gasphase die geringste Affinität auf und befindet sich demzufolge in den größten Poren des Korngerüsts. Konsequenterweise können damit die Relativen Permeabilitäten von Wasser- und Gasphase mit Hilfe von Ansätzen berechnet werden, die bereits vom Zweiphasensystem her bekannt sind. NAPL ist die nichtbenetzende Phase in einem Zweiphasensystem NAPL–Wasser, während es die benetzende Phase in einem System NAPL–Luft darstellt. Dies wird z.B. im Ansatz von Parker et al. (1987) [82] berücksichtigt, der auf der Zweiphasenbeziehung nach van Genuchten aufbaut:

$$k_{rn} = \sqrt{\frac{S_n}{1 - S_{wr}}} \cdot \left\{ \left(1 - \bar{S}_w^{\frac{n}{n-1}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - \left(1 - \bar{S}_t^{\frac{n}{n-1}}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right\}^2 \tag{2.71}$$

mit

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \tag{2.72}$$

$$\bar{S}_t = \frac{S_w + S_n - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \tag{2.73}$$

Hier wird die Residualsättigung der NAPL–Phase S_{nr} nicht explizit berücksichtigt, d.h. für $S_n \rightarrow 0$ muß k_{rn} nicht zwangsläufig auch gegen Null gehen. Alternativ kann der Tortuositätsfaktor $\sqrt{\frac{S_n}{1-S_{wr}}}$ ersetzt werden durch $\sqrt{\frac{S_n - S_{nr}}{1-S_{wr}}}$.

Ähnlich wie die p_c–S–Beziehungen weisen auch die k_r–S–Beziehungen ein Hystereseverhalten auf, welches vor allem in Dreiphasensystemen von Bedeutung sein kann. Wie bereits in Kap. 2.3.1 erläutert, wurde Hysterese in dieser Arbeit nicht im Modellkonzept berücksichtigt.

Die meisten Ansätze gehen davon aus, dass die Relative Permeabilität nur eine Funktion der Sättigung ist. Verma (1986) [102] beschreibt die Auswirkungen von Phasenübergängen auf die Relativen Permeabilitäten von Wasser und Dampf. Er konnte nachweisen, dass die existierenden Ansätze die Relative Permeabilität von Dampf immer unterschätzen. Im Gegensatz zu Luft kann Dampf kondensieren; d.h. für Luft stellt vorhandenes Porenwasser ein Hindernis dar, während Dampf daran kondensiert, seine Verdampfungsenthalpie an das Porenwasser und die umgebende Matrix abgibt und anschließend stromabwärts wieder verdampfen kann. Dies verursacht eine scheinbar erhöhte Relative Permeabilität für den Wasserdampf. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Schwierigkeit, die residuale Sättigung von Wasser- und NAPL–Phase zu bestimmen. Wenn das System thermodynamisch nicht stabil ist - z.B. durch laufende Verdampfungsprozesse - kann die residuale Sättigung einer Flüssigphase nicht bestimmt werden, da sie keinen konstanten Wert besitzt, sondern von den sich verändernden thermodynamischen Bedingungen abhängt. Auch auf dem Gebiet der Erdölforschung existieren Untersuchungen z.B. von Coats et al (1974) [29] und Coats (1976) [28], wobei mittels eines Vergleichs von Experimenten und numerischen Ergebnissen die Temperaturabhängigkeit der Relativen Permeabilität nachgewiesen werden konnte. Es liegen derzeit aber noch keine Funktionen vor, die den Einfluss der Temperatur quantitativ erfassen. Deshalb müssen auch zur Simulation der Prozesse bei thermisch unterstützten

Sanierungsverfahren zunächst die temperaturunabhängigen Beziehungen weiterverwendet werden.

2.3.3 Diffusion

Um diffusive Flüsse innerhalb der Gasphase in einem porösen Medium zu berechnen, muss die Tortuosität τ in Betracht gezogen werden. τ ist ein Maß für die Verwundenheit der Fließpfade und kann z.B. mit einem Ansatz nach Millington & Quirk (1961) [78] ermittelt werden

$$\tau = \frac{(\phi S_g)^{7/3}}{\phi^2} \tag{2.74}$$

Die Diffusionskoeffizienten der Komponenten für makroskalige Betrachtungen in einem porösen Medium werden dann zu

$$D_{pm}^K = \tau \phi S_g D_g^K \,. \tag{2.75}$$

Damit ergibt sich der diffusive Molenfluß der einzelnen Komponenten in der Gasphase wie folgt:

$$J_g^K = -\varrho_{mol,g}\, D_{pm}^K\, \mathbf{grad}\, x_g^K \tag{2.76}$$

Der beschriebene Diffusionsansatz vernachlässigt die mögliche Verstärkung des diffusiven Flusses kondensierbarer Dämpfe bei gleichzeitigem Vorhandensein der kondensierten Phase (Walker et al., 1975 [103]).

Der diffusive Molenfluss der Komponenten kann zusätzlich einen Fluss von thermischer Energie mit sich bringen. In der Energiebilanzgleichung (Gl. 3.22) wird dies berücksichtigt, indem der Fluss der Komponenten mit der zugehörigen Enthalpie multipliziert wird:

$$J_g^E = \sum_K J_g^K\, h_g^K\, M^K \tag{2.77}$$

Die Molmasse der Komponenten wird hier benötigt, um die diffusiven Molenflüsse mit der massebezogenen spezifischen Enthalpie zu verbinden.

2.3.4 Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums

Bereits in Kap. 2.1.14 wurde die Wärmeleitfähigkeit als eine Materialgröße beschrieben, welche einen Proportionalitätsfaktor für den Fluss von thermischer Energie aufgrund eines Temperaturgradienten repräsentiert. Um Wärmeleitung in einem fluidgefüllten porösen Medium zu beschreiben nimmt man vereinfachend an, dass diese proportional zu einer gemittelten Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums erfolgt und dass lokales thermisches Gleichgewicht vorliegt. Dazu sind vor allem die folgenden beiden Ansätze verbreitet. Der erste Ansatz beschreibt die *äquivalente Wärmeleitfähigkeit* eines isotropen porösen Mediums:

$$\lambda_{pm} = \lambda_s(1-\phi) + \lambda_w \phi S_w + \lambda_n \phi S_n + \lambda_g \phi S_g \tag{2.78}$$

Aus Tab. 2.4 wird deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase im Vergleich sehr gering ist. Sie wird deshalb meist vernachlässigt. Ein weiterer Ansatz ist gegeben durch eine modifizierte Funktion nach Somerton (1974) [94]:

$$\lambda_{pm} = \lambda_{pm}^{S_w=S_n=0} + \sqrt{S_w}(\lambda_{pm}^{S_w=1} - \lambda_{pm}^{S_w=0}) + \sqrt{S_n}(\lambda_{pm}^{S_n=1} - \lambda_{pm}^{S_n=0}) \tag{2.79}$$

In Gl. (2.79) steigt die Wärmeleitfähigkeit nichtlinear mit steigenden Sättigungen der Flüssigphasen im porösen Medium an. Dies gibt die Realität besser wieder als Gl. (2.78). Die Wärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums wird in der Regel von der Wärmeleitfähigkeit der Kornmatrix dominiert (vgl. Tab. 2.4). In einer vollständig trockenen porösen Matrix findet der Energiefluss infolge Konduktion praktisch nur in den Kontaktstellen der Bodenkörner statt. Mit ansteigender Sättigung einer Flüssigphase tritt diese Flüssigkeit als die benetzende Phase zunächst in die kleinsten Porenräume ein. Dies führt zu Beginn zu einer schnellen Vergrößerung der Energieaustauschflächen. Deshalb steigt die Wärmeleitfähigkeit besonders stark am Anfang eines Benetzungsvorganges.

2.4 Beschreibung der physikalischen Prozesse

Die Strömungs- und Transportvorgänge im Untergrund umfassen eine Reihe von physikalischen Einzelprozessen, die teilweise stark nichtlinear miteinander gekoppelt sind.

Man unterscheidet Massen- bzw. Wärmeflüsse aufgrund von Advektion/Konvektion und Diffusion. Dabei müssen Ausbreitung und Transport der Komponenten innerhalb und mit den Phasen in Betracht gezogen werden. Des Weiteren kann sowohl Masse wie auch thermische Energie über die Phasengrenzen hinweg ausgetauscht werden. Dagegen kann die Umwandlung von mechanischer Energie in thermische Energie durch Dissipation vernachlässigt werden (Garg & Pritchett, 1977 [46]). Dissipation kann von Bedeutung sein, wenn Reibungskräfte bedingt durch große Geschwindigkeitsänderungen einen Teil der mechanischen Arbeit ungerichtet in thermische Energie umwandeln. Im natürlichen Untergrund sind die Fließgeschwindigkeiten der Phasen jedoch viel zu gering, um diesen Effekt signifikant hervorzurufen. Ebenso spielt Wärmestrahlung für die zu modellierenden physikalischen Prozesse keine Rolle.

2.4.1 Advektive/Konvektive Flüsse

Die Strömung der Phasen, die durch Druckgradienten und Gravitation hervorgerufen wird, nennt man advektive Strömung. Als konvektiven Fluss bezeichnet man den Fluss von thermischer Energie, die mit der advektiv strömenden Masse transportiert wird. Die Fließgeschwindigkeiten der Phasen im porösen Medium werden mit Hilfe des Darcyschen Gesetzes beschrieben (z.B. Kobus, 1995 [65]; Bear (1972) [15]). Dieses, ursprünglich für Einphasenströmungen durch ein poröses Medium gefundene, empirische Gesetz gibt für die meisten im Grundwasserbereich sowie in der ungesättigten Bodenzone relevanten Strömungskonfigurationen eine gute Beschreibung der Phasengeschwindigkeiten wieder. Der Gültigkeitsbereich des Darcyschen Gesetzes ist dabei auf Reynoldszahlen $Re < 1$ beschränkt (schleichende Strömung).

$$Re = \frac{d\,v}{\nu} \tag{2.80}$$

Hier ist d der mittlere Korndurchmesser und v die Geschwindigkeit des strömenden Fluids. Dann lautet das Darcysche Gesetz für Einphasenströmung:

$$\mathbf{v} = -\mathbf{K_f} \cdot \mathbf{grad}\, h \tag{2.81}$$

wobei h die Piezometerhöhe der Phase ist, definiert als Summe aus Druckhöhe und geodätischer Höhe:

$$h = \frac{p}{\varrho g} + z \tag{2.82}$$

Für Mehrphasenströmungen kann eine modifizierte Version des Darcyschen Gesetzes verwendet werden (z.B. Helmig, 1997 [53]). Die Darcy–Geschwindigkeit der einzelnen Phasen kann dann mit Berücksichtigung der Relativen Permeabilität der Phasen und mit Gl. (2.66) und (2.82) folgendermaßen berechnet werden:

$$\mathbf{v}_\alpha = -\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha}\mathbf{K} \cdot (\,\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_\alpha \mathbf{g}) \tag{2.83}$$

Der Term $\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha}$ wird oft als die Mobilität λ_α der Phase bezeichnet. Um den advektiven Transport einer Massenkomponente mit einer Phase zu beschreiben, muss Gl. (2.83) mit der Phasendichte (Massen- oder molare Dichte) sowie dem Anteil der Komponente in der Phase (Massen- oder Molenbruch) multipliziert werden. Analog wird der konvektive Wärmetransport mit einer Phase durch Multiplikation mit der Massendichte und der spezifischen Enthalpie der Phase erhalten.

2.4.2 Diffusive Flüsse

Im Gegensatz zu advektiven Flüssen, die durch die Richtung der Strömungsgeschwindigkeit charakterisiert sind, haben diffusive Flüsse die Eigenschaft, dass sie in der Regel nicht auf eine bestimmte Raumrichtung beschränkt sind. Dennoch können die Proportionalitätsfaktoren (z.B. Diffusions-/Dispersionskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeit) Tensorgrößen sein. Treibende Kräfte für diffusive Flüsse sind z.B. Konzentrations- und Temperaturgradienten. Für das in dieser Arbeit in MUFTE_UG implementierte Programmmodul werden die folgenden diffusiven Flüsse berücksichtigt:

- Molekulare Diffusion:
  Gl. (2.76) beschreibt den diffusiven Massenfluss in der Gasphase nach dem ersten Fickschen Gesetz.
- Dufour–Effekt:
  Der mit der molekularen Diffusion in der Gasphase einhergehende Transport von thermischer Energie wird in Gl. (2.77) durch Multiplikation mit der spezifischen Enthalpie der diffundierenden Komponente berücksichtigt.

- Wärmeleitung (Konduktion):
  Gl. (2.47) beschreibt einen diffusiven Fluss von thermischer Energie nach dem Fourierschen Gesetz der Wärmeleitung.

2.4.3 Massen-/Energietransfer zwischen Phasen

Die Zusammensetzung des Dreiphasensystems Wasser–Gas–NAPL aus den Komponenten Wasser, Luft und einem organischen Schadstoff wurde bereits auf S. 15 erläutert. Abb. 2.18 stellt die zu betrachtenden Austauschprozesse der Komponenten zwischen den Phasen anschaulich dar. Dabei wird auch die feste Phase (Korngerüst) berücksichtigt und die Kopplung des Massentransfers mit dem Austausch von thermischer Energie gezeigt.

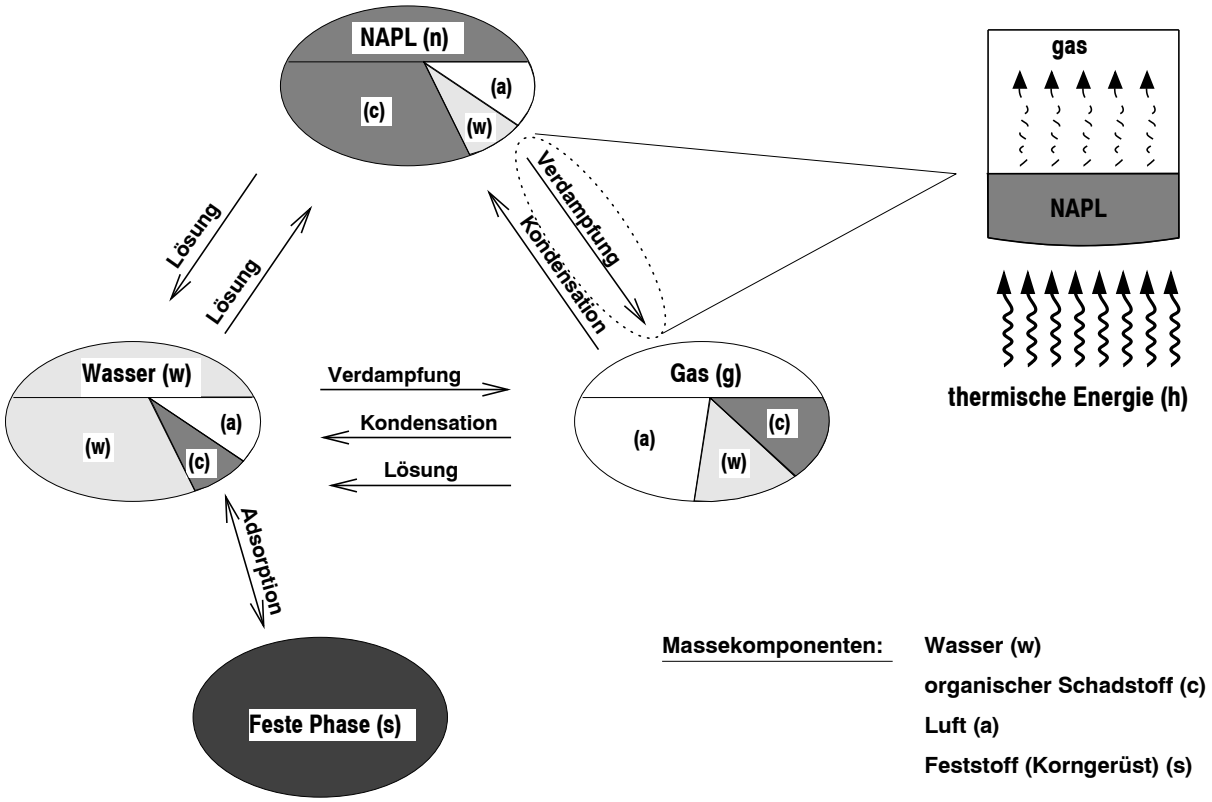

Abbildung 2.18: Austauschprozesse für Masse und thermische Energie zwischen den Phasen

Lösungsprozesse (z.B. Schadstoff oder Luft in der Wasserphase) können mit Hilfe des Henryschen Gesetzes beschrieben werden (vgl. Kap. 2.1.6), da die Löslichkeiten in allen Fällen so gering sind, dass noch von einer stark verdünnten Lösung ausgegangen werden kann. Adsorption und Desorption von im Wasser gelösten Schadstoffen werden in dieser

Arbeit nicht berücksichtigt, da, ähnlich wie bei der Hysterese, die physikalischen Prozesse komplex sind und die erforderlichen Daten nicht zur Verfügung standen.

Verdampfung und Kondensation sind bei thermischen Prozessen im Untergrund von großer Bedeutung. Die erforderlichen thermodynamischen Grundlagen wurden in den vorhergehenden Kapiteln schon erläutert. Nachfolgend soll noch einmal der Zusammenhang dargestellt werden.

Der thermodynamische Zustand eines Stoffes ist eindeutig bestimmt, wenn zwei der drei Zustandsvariablen Druck, Temperatur und spezifisches Volumen bekannt sind. Man kann den Zustand eines Stoffes deshalb in einem p,v,T–Diagramm auftragen. Abb. 2.19 zeigt eine schematische Darstellung dafür am Beispiel von Wasser.

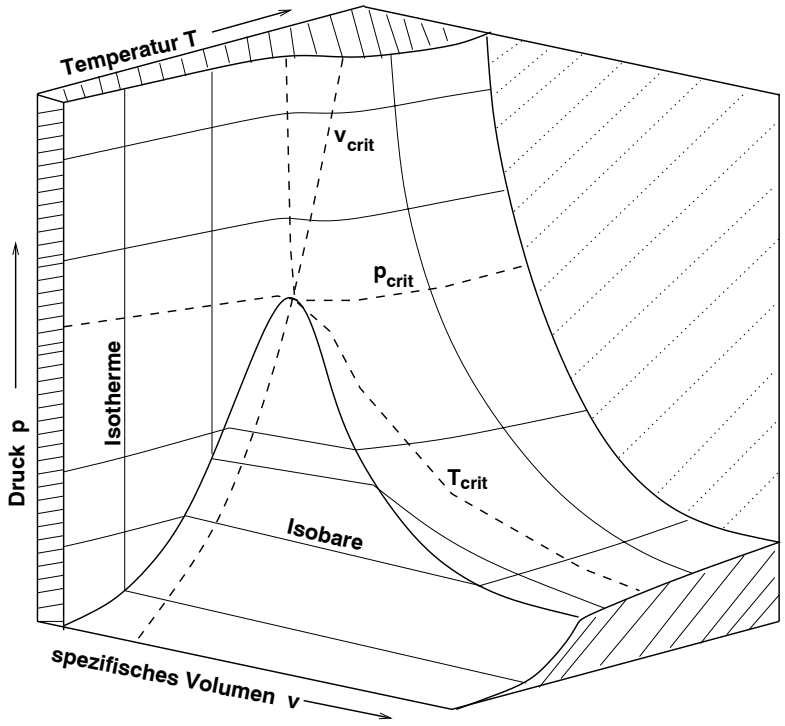

Abbildung 2.19: Schematisches p,v,T–Diagramm von Wasser in perspektivischer Darstellung mit Isobaren und Isothermen

Für eine anschaulichere Darstellung werden normalerweise zweidimensionale Schnitte des p,v,T–Diagramms verwendet und in das p,v–Diagramm (Abb. 2.20), das T,v–Diagramm (Abb. 2.21a) sowie das p,T–Diagramm (Abb. 2.21b) überführt. Man erkennt jeweils die Grenzkurven, die Ein- und Zweiphasenbereich voneinander trennen sowie den kritischen Punkt, der für Wasser folgende kritischen Werte aufweist: $p_{crit} \approx 221$ bar, $T_{crit} \approx 647$ K bzw. 374°C, $v_{crit} = 0.0031$ m^3/kg. Die meisten organischen Fluide besitzen einen deutlich

geringeren kritischen Druck zwischen 30 und 80 bar (z.B. Xylol ≈ 35 bar, Mesitylen ≈ 34 bar, TCE ≈ 51 bar). Gase wie z.B. Stickstoff oder Sauerstoff sind dagegen durch sehr geringe kritische Temperaturen charakterisiert (Stickstoff ≈ 126 K bzw. -147°C, Sauerstoff ≈ 155 K bzw. -118°C).

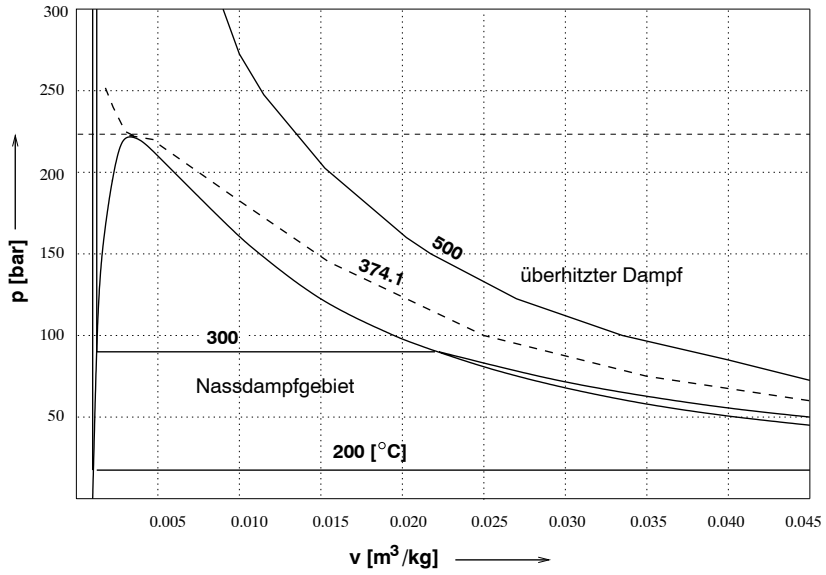

Abbildung 2.20: p,v–Diagramm von Wasser mit Isothermen

Die nachfolgenden Erläuterungen gelten beispielhaft für Wasser, sie sind analog auf NAPL übertragbar. Erhitzt man Wasser bei einem konstanten Druck von 1 bar auf eine Temperatur von ca. 100°C, so beginnt sich unter erheblicher Vergrößerung des Volumens Dampf zu bilden. Dabei bleibt die Temperatur solange konstant, wie noch flüssiges Wasser vorhanden ist. Abb. 2.11 ist zu entnehmen, dass die dabei zugeführte Energie gebraucht wird, um die Verdampfungsenthalpie aufzubringen. Man nennt diesen Zustand des Gleichgewichts zwischen flüssigem Wasser und Dampf den Sättigungszustand. Die Volumenvergrößerung beim Verdampfen wird z.B. in der Abb. 2.21a sichtbar. Das Gebiet, das durch die Grenzkurve eingeschlossen wird, bezeichnet man als Nassdampfgebiet. Es zeichnet sich auch dadurch aus, dass es im Gegensatz zur übrigen in Abb. 2.19 dargestellten Fläche des Dampfes im p,v,T–Diagramm nicht doppelt gekrümmt ist und damit in eine Ebene abgewickelt werden kann.

Sobald alles Wasser in Dampf übergegangen ist, steigt bei weiterer Energiezufuhr die Temperatur des Dampfes weiter an. Der Dampf geht dann vom gesättigten in den überhitzten Zustand über. Die Dampfdruckkurve (vgl. Abb. 2.3) gibt dabei die Abhängigkeit der Verdampfungstemperatur (Sättigungstemperatur) vom Druck (Sättigungsdruck) wie-

(a) (b)

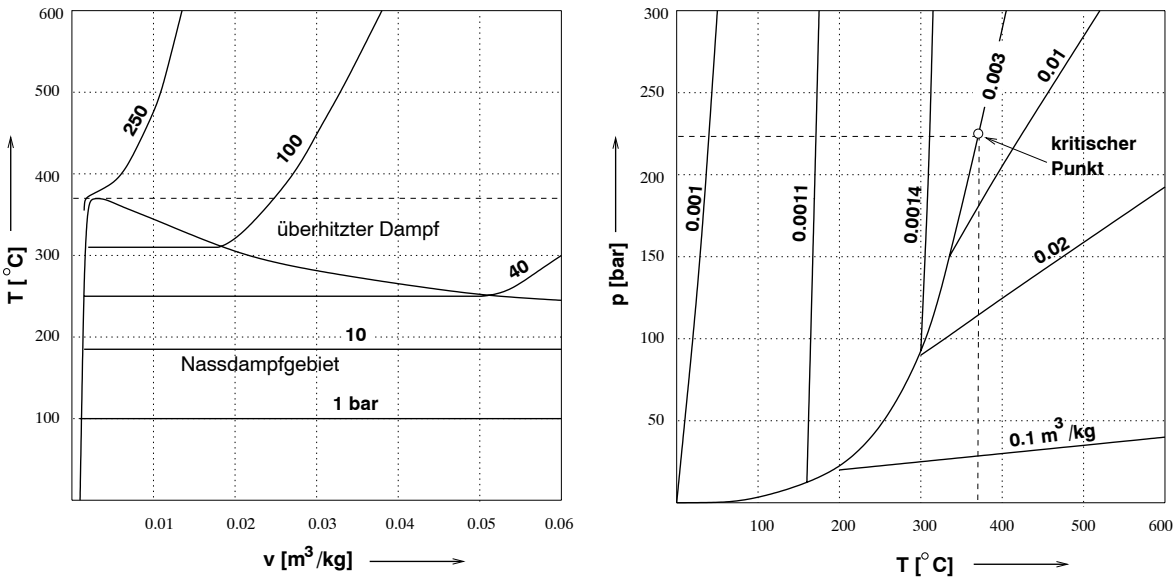

Abbildung 2.21: T,v–Diagramm von Wasser mit Isobaren (a) und p,T–Diagramm von Wasser mit Isochoren (b)

der. Der Dampfdruck p_{sat}^{w} (vgl. Gl. 2.1) lässt sich auch durch Integration der *Clausius–Clapeyronschen* Differentialgleichung ermitteln. Diese gibt die Steigung der Dampfdruckkurve abhängig von der Verdampfungsenthalpie h_v^w wieder, wobei angenommen wird, dass sich der Wasserdampf wie ein ideales Gas verhält:

$$p_{sat}^{w}(T) = p_R \cdot e^{\left(\frac{1}{T_R}-\frac{1}{T}\right)\frac{h_v^w M^w}{R}} \tag{2.84}$$

p_R ist der Dampfdruck bei der Referenztemperatur T_R.
Im kritischen Punkt endet die Dampfdruckkurve, da Flüssig- und Gasphase ineinander übergehen. Alle in dieser Arbeit untersuchten Problemstellungen weisen Druckniveaus auf, die in der Größenordnung des Atmosphärendrucks von etwa 1 bar sind und damit weit entfernt vom kritischen Druck. Damit ist die in Kap. 2.1.3 geforderte Bedingung zur näherungsweisen Beschreibung der Dämpfe als ideale Gase gegeben. Auch die Luft ist bei Normalbedingungen in diesem Zusammenhang nichts anderes als ein Gemisch stark überhitzter Dämpfe. Eine weitere Art der Darstellung ist durch Abb. 2.21b gegeben. Dabei befindet sich das durch die Grenzkurve eingerahmte Nassdampfgebiet in einer Kurve senkrecht zur p,T–Ebene. Diese Kurve entspricht dabei gerade der Dampfdruckkurve.

Der der Verdampfung entgegengerichtete Vorgang ist die Kondensation. Der oben be-

schriebene Weg durch das p,v,T–Diagramm gilt analog. Wird z.B. einem überhitzten Dampf bei konstantem Druck thermische Energie entzogen, so kühlt er unter Volumenverringerung ab bis zum Erreichen des Sättigungszustands. Anschließend beginnt die Kondensation und damit der Eintritt ins Nassdampfgebiet, wobei gleichzeitig die Verdampfungsenthalpie freigesetzt wird.

Bei Systemen mit mehreren Fluidphasen führen die in Kap. 2.1.7 beschriebenen Eigenschaften zu einer weiteren Komplexität von Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen.

Kapitel 3

Mathematisches und numerisches Modell

Die mathematische Formulierung für nichtisotherme Dreiphasen–Dreikomponenten–Strömungen in einem porösen Medium erfordert ein System von Gleichungen, welches - basierend auf dem in Kap. 2 vorgestellten konzeptionellen Modell - die relevanten Prozesse adäquat beschreibt (Kap. 3.1). Dazu wird eine Eulersche Betrachtungsweise gewählt, um die Bilanzgleichungen für ein ortsfestes Kontrollvolumen zu formulieren. Es müssen dann unabhängige Variablen ausgewählt werden, nach denen das Gleichungssystem gelöst werden kann. In Kap. 3.2 wird gezeigt, dass die Auswahl der Variablen an den Phasenzustand im Kontrollvolumen angepasst werden muss.

Die betrachteten Strömungsprozesse sind instationär. Die entsprechende Formulierung eines Problems stellt also ein Anfangs- und Randwertproblem dar, wobei die richtige Wahl der Randbedingungen eine wichtige Rolle bei der Durchführung der numerischen Simulationen spielt (Kap. 3.3). Verschiedene Diskretisierungsverfahren können eingesetzt werden, um die Gleichungssysteme numerisch zu lösen (Kap. 3.4). In Kap. 3.6 wird die Besonderheit bei der Verwendung von Mehrgitterverfahren zur Lösung von Mehrkomponentenformulierungen mit Phasenzustandswechsel diskutiert.

3.1 Bilanzgleichungen

3.1.1 Kontinuitäts- und Impulsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung und die Impulsgleichung sind im Allgemeinen notwendig, um Strömungsvorgänge vollständig beschreiben zu können (z.B. Truckenbrodt, 1996 [97]). Man bezeichnet beide zusammen oft als Bewegungsgleichung. Die Kontinuitätsbedingung (Massenerhaltung) bei quell-/senkfreien Strömungsfeldern besagt, dass in einem ortsfesten Kontrollvolumen die Änderung der Masse infolge Dichteänderung (Massenspeicherung) gleich der Differenz aus ein- und austretenden Fluidmassen ist. Diese Bedingung kann in integraler Form wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\Omega} \varrho \, d\Omega + \int_{\Gamma} (\varrho \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} \, d\Gamma = 0 \tag{3.1}$$

In Gl. (3.1) wird die Massenstromdichte $\varrho\mathbf{v}$ mit dem Normalenvektor $\mathbf{n}$ multipliziert, da nur Geschwindigkeiten senkrecht zum Rand Fluidmasse über die Fläche transportieren können. Ω steht im 3D–Fall für ein Volumen, in 2D für eine Fläche. Analog bezeichnet Γ in 3D eine Fläche und in 2D eine Linie. Mit Verwendung des *Gauss'schen Integralsatzes*, der den Zusammenhang zwischen dem Volumenintegral über die Divergenz eines Vektorfeldes und dem Fluss über den Rand beschreibt

$$\int_{\Omega} \operatorname{div} \mathbf{F} \, d\Omega = \int_{\Gamma} \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} \, d\Gamma \quad , \tag{3.2}$$

kann das Integral über den Rand in Gl. (3.1) ersetzt werden und die Kontinuitätsgleichung in differentieller Form geschrieben werden:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0 \tag{3.3}$$

Betrachtet man Mehrphasenströmungen in einem porösen Medium so kann die Kontinuitätsbedingung für jede Phase α formuliert werden. Es ist weiter zu beachten, dass den Fluidphasen nicht das gesamte Kontrollvolumen, sondern nur das Porenvolumen zur Verfügung steht. Damit resultiert die Kontinuitätsgleichung je Phase α:

$$\frac{\partial(\phi S_\alpha \varrho_\alpha)}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = 0 \tag{3.4}$$

$\mathbf{v}_\alpha$ ist dabei die querschnittsgemittelte Fließgeschwindigkeit der Phase α (Darcy–Geschwindigkeit) nach Gl. (2.83). Die Abstandsgeschwindigkeit $\mathbf{v}_{a,\alpha}$, d.h. die eigentliche mittlere Geschwindigkeit der Wasserteilchen, steht mit der Darcy–Geschwindigkeit in folgendem Zusammenhang:

$$\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{v}_{a,\alpha}\phi \tag{3.5}$$

Die Impulsgleichung betrachtet das Gleichgewicht der Kräfte für die Strömungsvorgänge. Für ein Eulersches Kontrollvolumen kann sie in integraler Form wie folgt geschrieben werden:

$$\int_\Omega \left[\frac{\partial(\varrho\mathbf{v})}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\ \mathrm{div}\,(\varrho\mathbf{v})\right] d\Omega = \sum F \tag{3.6}$$

Die zeitliche Impulsänderung im Kontrollvolumen ist gleich der Summe der auf das Kontrollvolumen wirkenden äußeren Kräfte ($\sum F$). Wirkt lediglich die Schwerkraft als äußere Kraft, und verwendet man die differentielle Form von Gl. (3.6), so kann die Impulsgleichung auch geschrieben werden als:

$$\frac{\partial(\varrho\mathbf{v})}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\ \mathrm{div}\,(\varrho\mathbf{v}) = \varrho\mathbf{g} \tag{3.7}$$

Zur makroskopischen Beschreibung von Strömungsvorgängen durch ein poröses Medium wird diese herkömmliche Form der Impulsgleichung nicht verwendet. In der Literatur (siehe z.B. Bear, 1972 [15]) hat sich statt dessen die Anwendung des Darcy–Gesetzes (Gl. 2.81 und 2.83) etabliert. Damit können Kontinuitäts- und Impulsgleichung entkoppelt werden, indem die nach Darcy berechnete Phasengeschwindigkeit in die Kontinuitätsgleichung (3.4) eingesetzt wird, und man erhält die Mehrphasendifferentialgleichung (quell-/senkfrei):

$$\frac{\partial(\phi S_\alpha \varrho_\alpha)}{\partial t} - \mathrm{div}\left(\varrho_\alpha \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha}\mathbf{K}\cdot(\,\mathbf{grad}\,p_\alpha - \varrho_\alpha\mathbf{g})\right) = 0 \tag{3.8}$$

3.1.2 Massenbilanz

Zur Beschreibung eines nichtisothermen Dreiphasen–Dreikomponenten–Systems müssen Massen- und Energietransfer zwischen den Phasen berücksichtigt werden. Die einfachste Möglichkeit, dem gerecht zu werden, ist die Formulierung der Massenbilanzgleichungen pro Komponente. Dies ergibt ein System von drei Bilanzgleichungen für die Komponenten Wasser, Luft und dem organischen Schadstoff, welches vervollständigt wird durch die in Kap. 3.1.3 beschriebene Energiegleichung. Der Transport der Komponenten kann advektiv mit den strömenden Phasen oder diffusiv in der Gasphase (Gl. 2.76) erfolgen. Außerdem wird noch der Term q^K verwendet, um eventuelle Quellen oder Senken der Komponenten zu berücksichtigen. Die Massenbilanzen sind in diesem Fall molar. Deshalb wird die Darcy–Geschwindigkeit jeweils mit der molaren Dichte $\varrho_{mol,\alpha}$ multipliziert. Der Gravitationsvektor $\mathbf{g}$ wird dagegen weiterhin mit der Massendichte multipliziert, da das Produkt dieselbe Dimension besitzen muss, wie der Gradient des Phasendrucks. Damit ergibt sich die Massenbilanzgleichung pro Komponente:

$$
\begin{aligned}
&\phi \frac{\partial (\sum_\alpha \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)}{\partial t} \\
&- \sum_\alpha \operatorname{div} \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K \mathbf{K} (\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_{mass,\alpha} \mathbf{g}) \right\} \\
&- \operatorname{div} \left\{ D_{pm}^K \varrho_{mol,g}\, \mathbf{grad}\, x_g^K \right\} \\
&- q^K = 0 \qquad K \in \{w,a,c\},\ \alpha \in \{w,n,g\}
\end{aligned}
\tag{3.9}
$$

Im Speicherterm wurde die Porosität ϕ vor den Operator $\frac{\partial}{\partial t}$ geschrieben. Streng genommen müsste für den Speicherterm die Kettenregel angewendet werden, so dass auch partielle Ableitungen nach ϕ auftreten (Gl. 3.10). Diese werden jedoch aufgrund der für alle untersuchten Fälle als konstant angenommenen Porosität zu Null, d.h. es wird keine Speicherung von Masse aufgrund von Änderungen der Porosität berücksichtigt.

$$
\frac{\partial (S_\alpha \phi \varrho_\alpha)}{\partial t} = \phi S_\alpha \frac{\partial \varrho_\alpha}{\partial t} + \underbrace{\varrho_\alpha S_\alpha \frac{\partial \phi}{\partial t}}_{=0\text{ ,da }\phi=\text{const.}} + \phi \varrho_\alpha \frac{\partial S_\alpha}{\partial t} \tag{3.10}
$$

3.1.3 Energiebilanz

Es gibt keinen physikalischen Vorgang, bei dem Energie verloren geht. Energie kann lediglich von einem Körper auf einen anderen übergehen bzw. von einer Erscheinungsform in eine andere umgewandelt werden. Dieses als Energieerhaltungssatz bekannte Prinzip wird ausgedrückt durch den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik (z.B. Atkins, 1996 [4]). Wärme und Arbeit sind zwei Formen der Energieübertragung, die sich bezüglich ihrer mikroskaligen Wirkung typischerweise unterscheiden lassen. Während Wärme eine zufällige Wirkung auf die Teilchen einer Umgebung hat, wirkt Arbeit gleichzeitig und in gleicher Richtung auf die Teilchen einer Umgebung (z.B. durch Trägheitskräfte, Massenkräfte, Spannungskräfte).

Die in einem strömungsmechanischen System gespeicherte Energie besteht aus mechanischen und thermodynamischen Anteilen. Durch Wärme und Arbeit können diese Anteile ineinander umgewandelt werden. Die mechanische Energie setzt sich zusammen aus dem Schwerkraftpotential (Massenkraft soll nur aus der Schwerkraft bestehen) und der kinetischen Energie (Geschwindigkeitsenergie). Die kinetische Energie entspricht der von der Trägheitskraft verrichteten Arbeit. Wenn nur die Formen der mechanischen Energie eines Systems bilanziert werden, so spricht man von der *Energiegleichung der Fluidmechanik* (Truckenbrodt, 1996 [97]):

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dW_A}{dt} + \frac{dW_B}{dt} + \frac{dW_i}{dt} \tag{3.11}$$

$$\text{mit} \quad E = \int_\Omega \frac{\varrho}{2} v^2 \, d\Omega \tag{3.12}$$

Die Änderung der Arbeit W nach der Zeit entspricht bekanntlich der Leistung P. W_A bezeichnet die Arbeit, die äußere Spannungskräfte am betrachteten Kontrollvolumen Ω verrichten. Analog steht W_B für die Arbeit der Massenkräfte (Schwerkraft) und W_i für die von inneren Spannungskräften verrichteten Arbeit. W_i kann auch als die negative Innere Energie U_i im Sinne der Mechanik verstanden werden, d.h. $W_i = -U_i$. Sie setzt sich zusammen aus einem druckbedingten und einem reibungsbedingten Anteil. E bezeichnet die kinetische Energie.

Betrachtet man zusätzlich thermodynamische Anteile, so ist die Innere Energie U im Sinne der Thermodynamik (vgl. Kap. 2.1.13) zu berücksichtigen. Entsprechend der Ener-

gieübertragungsform Arbeit für mechanische Energie kann Wärme als Energieübertragungsform der thermodynamischen Energie verstanden werden. Mechanische Arbeit kann aber auch in Wärmearbeit umgewandelt werden; z.B. im Fall der Reibungsarbeit geht mechanische Arbeit verloren und wird in Wärme umgewandelt (Dissipation, Reibungswärme). Bilanziert man neben den mechanischen Anteilen auch die thermodynamischen Anteile, so wird dies als *Energiegleichung der Thermofluidmechanik* bezeichnet:

$$\frac{dE_t}{dt} = \frac{dW_A}{dt} + \frac{dW_B}{dt} + \frac{dQ}{dt} \tag{3.13}$$

$$\text{mit} \quad E_t = E + U = \int_\Omega \frac{\varrho}{2} v^2 \, d\Omega + \int_\Omega u \, d\Omega \tag{3.14}$$

E_t nennt man die totale kinetische Energie, Q steht für die Arbeit in Form der über die Systemgrenzen transportierten Wärme (nur Wärmeleitung bzw. Konduktion; Strahlung wird vernachlässigt).

Man kann aus den Energiegleichungen der Fluidmechanik (Gl. 3.11) und der Thermofluidmechanik (Gl. 3.13) durch Bildung der Differenz die *Wärmetransportgleichung* ableiten, die nachfolgend ausschließlich betrachtet wird:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} - \frac{dW_i}{dt} \tag{3.15}$$

Mit

$$\frac{dW_i}{dt} = -\frac{dW_V}{dt} - \frac{dW_D}{dt} \tag{3.16}$$

ergibt sich

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_V}{dt} + \frac{dW_D}{dt} \, , \tag{3.17}$$

wobei W_V und W_D die Anteile der Volumenänderungsarbeit (vgl. Kap. 2.1.13) sowie der Dissipationsarbeit bezeichnen. Die einzelnen Beiträge in Gl. (3.17) berechnen sich für ein Eulersches Kontrollvolumen wie folgt:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_\Omega u \, d\Omega + \int_\Omega \operatorname{div} (\varrho u \mathbf{v}) \, d\Omega \tag{3.18}$$

$$\frac{dQ}{dt} = \int_{\Gamma} \lambda \,\mathbf{grad}\, T \, d\Gamma = \int_{\Omega} \operatorname{div}(\lambda \,\mathbf{grad}\, T)\, d\Omega \tag{3.19}$$

$$\frac{dW_V}{dt} = -\int_{\Omega} \operatorname{div}(p\mathbf{v})\, d\Omega \tag{3.20}$$

Die Dissipation ist außer von der Zähigkeit von Änderungen der Geschwindigkeit abhängig. Sowohl die Geschwindigkeiten selbst, wie auch deren Änderungen, sind bei den betrachteten Strömungen im porösen Medium sehr gering, so dass Dissipationseffekte nicht berücksichtigt werden ($\frac{dW_D}{dt} \approx 0$). Setzt man die Beziehungen (3.18), (3.19), (3.20) in Gl. (3.17) ein und schreibt in differentieller Form, so ergibt sich:

$$\frac{\partial(u\varrho)}{\partial t} + \underbrace{\operatorname{div}(\varrho u\mathbf{v}) + \operatorname{div}(p\mathbf{v})}_{=\operatorname{div}(\varrho h\mathbf{v})} - \operatorname{div}(\lambda \,\mathbf{grad}\, T) = 0 \tag{3.21}$$

Gl. (3.21) stellt die Wärmebilanz eines strömenden Fluids auf der Mikroskala dar. Die Beschreibung der physikalischen Prozesse soll jedoch für ein REV auf der Makroskala erfolgen. Dabei müssen im Mehrphasensystem die Wärmebilanzen sowohl der drei Fluidphasen wie auch des Korngerüsts berücksichtigt werden. Die Formulierung von je einer Wärmebilanzgleichung pro Phase erlaubt eine detailliertere Beschreibung der Realität und lässt z.B. zu, dass sich Wärmefronten in den verschiedenen Phasen unterschiedlich schnell ausbreiten. Der Nachteil liegt jedoch darin, dass dies einen großen Aufwand erfordert. Durch die Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts (vgl. S. 16) wird es möglich, eine einzige Energiebilanzgleichung für das fluidgefüllte poröse Medium aufzustellen. Damit entfallen auch Wärmeübertragungsterme zwischen den Fluidphasen. Energieanteile von Fluiden und Kornmatrix werden additiv behandelt. Ausgehend von Gl. (3.21) werden zusätzlich noch Wärmetransport infolge Binärdiffusion in der Gasphase (Gl. 2.77) sowie Quellen/Senken von Wärmeenergie (q^h) berücksichtigt. Es ergibt sich damit folgende *Wärmebilanzgleichung für das Dreiphasen–Dreikomponenten–System Wasser–NAPL–Gas im porösen Medium*:

$$\phi \frac{\partial\left(\sum_\alpha \varrho_{mass,\alpha} u_\alpha S_\alpha\right)}{\partial t} + (1-\phi)\frac{\partial \varrho_s c_s T}{\partial t}$$

$$- \operatorname{div}\left(\lambda_{pm} \,\mathbf{grad}\, T\right)$$

$$-\sum_{\alpha} \text{div} \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mass,\alpha} h_\alpha \mathbf{K} \left(\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_{mass,\alpha} \mathbf{g} \right) \right\}$$

$$-\sum_{K} \text{div} \left\{ D^K_{pm} \varrho_{mol,g} h^K_g M^K \mathbf{grad}\, x^K_g \right\}$$

$$-q^h \;=\; 0 \qquad K \in \{w,a,c\},\ \alpha \in \{w,n,g\} \tag{3.22}$$

c_s bezeichnet dabei die spezifische Wärmekapazität des Korngerüsts. Außerdem wurde für die Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ Gl. (2.83) eingesetzt. Mit den Massenbilanzgleichungen (3.9) und der Wärmebilanzgleichung (3.22) ist das zu lösende System aus vier gekoppelten und nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen vollständig (siehe Übersicht in Tab. 3.1 und 3.2).

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der Gleichungen

Gleichungen	
3 Massenbilanzen $K \in \{w,a,c\}$, $\alpha \in \{w,n,g\}$	$\phi \frac{\partial (\sum_\alpha \varrho_{mol,\alpha} x^K_\alpha S_\alpha)}{\partial t}$ $-\sum_\alpha \text{div} \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x^K_\alpha \mathbf{K} (\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_{mass,\alpha} \mathbf{g}) \right\}$ $-\text{div} \left\{ D^K_{pm} \varrho_{mol,g} \mathbf{grad}\, x^K_g \right\} - q^K = 0$
Energiebilanz $K \in \{w,a,c\}$, $\alpha \in \{w,n,g\}$	$\phi \frac{\partial \left(\sum_\alpha \varrho_{mass,\alpha} u_\alpha S_\alpha\right)}{\partial t} + (1-\phi) \frac{\partial \varrho_s c_s T}{\partial t}$ $-\text{div}\ (\lambda_{pm} \mathbf{grad}\, T)$ $-\sum_\alpha \text{div} \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mass,\alpha} h_\alpha \mathbf{K} \left(\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_{mass,\alpha} \mathbf{g} \right) \right\}$ $-\sum_K \text{div} \left\{ D^K_{pm} \varrho_{mol,g} h^K_g M^K \mathbf{grad}\, x^K_g \right\} - q^h \;=\; 0$
Sättigungsbedingung	$S_w + S_g + S_n = 1$
Phasendrücke	$p_n = p_g - p_{c_{gn}}$; $p_w = p_n - p_{c_{nw}}$ bzw. $p_w = p_g - p_{c_{gw}}$ (if $S_n = 0$)

Tabelle 3.2: Im Modell berücksichtigte funktionale Abhängigkeiten der Modellparameter

Variablen und funktionale Abhängigkeiten

Parameter	**Phase**		
	Gas	Wasser	NAPL
Dichte	$\varrho_g(p_g, x_g^K, T)$	$\varrho_w(p_w, T)$	$\varrho_n(T)$
Viskosität	$\mu_g(x_g^K, T)$	$\mu_w(T)$	$\mu_n(T)$
Relat. Permeabilität	$k_{rg}(S_g)$	$k_{rw}(S_w)$	$k_{rn}(S_g, S_w)$
Kapillardruck	$p_{c_{gw}}(S_w, T)$	$p_{c_{gn}}(S_w, S_g, T)$	$p_{c_{nw}}(S_w, T)$
Innere Energie	$u_g(p_g, x_g^K, T)$	$u_w(p_w, T)$	$u_n(T)$
Spezifische Enthalpie	$h_g(p_g, x_g^K, T)$	$h_w(p_w, T)$	$h_n(T)$
molekularer Diffusionskoeffizient			
von Wasser	$D_{pm}^w(p_g, S_g, T, \phi)$	-	-
von NAPL	$D_{pm}^c(p_g, S_g, T, \phi)$	-	-
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{pm}(S_g, S_w, T)$		
Molenbrüche	$x_g^K(p_g, T)$	$x_w^K(p_g, T)$	Ann.: $x_n^c = 1$

von den Primärvariablen nicht abhängige Modellparameter

Permeabilität K; Porosität ϕ; spez. Wärmekapazität c_s
und Dichte ϱ_s der festen Phase (Kornmatrix)

3.2 Prozessadaptive Wahl der Primärvariablen

In Kap. 2.1.4 wurde mit Hilfe der Gibbsschen Phasenregel die Anzahl der Freiheitsgrade in einem nichtisothermen Mehrphasen–Mehrkomponenten–System bestimmt. Unter der Annahme lokalen thermodynamischen Gleichgewichts ergeben sich für das zu untersuchende System aus den drei Komponenten Wasser, Luft und organischer Schadstoff vier Freiheitsgrade. Die Wahl der unabhängigen Variablen ist nicht eindeutig; mehrere Kombinationen von Primärvariablen sind denkbar, um das physikalische System eindeutig zu beschreiben. Die Auswahl hängt nicht zuletzt davon ab, ob die Variablen auch als Messdaten in Experimenten zur Verfügung stehen können. Als Primärvariablen in Frage kommen beispielsweise Druck, Temperatur, Sättigungen, Molenbrüche.

Der Phasenzustand in den untersuchten Strömungsproblemen ist sowohl räumlich wie auch zeitlich variabel. Ein Phasenwechsel an einem ortsfesten Knoten kann zum einen verursacht werden durch Verdrängungsprozesse, z.B. die Einleitung von NAPL in die ungesättigte Bodenzone macht aus dem ursprünglich vorliegenden Zweiphasensystem Wasser–Gas ein Dreiphasensystem Wasser–Gas–NAPL. Zum anderen können Änderungen des Drucks und/oder der Temperatur den thermodynamischen Zustand des Systems verändern, so dass sich im neuen Gleichgewichtszustand möglicherweise ein neuer Phasenzustand einstellt. Liegt z.B. ein gesättigter Dampf vor (vgl. Kap 2.4.3), so bewirkt bereits eine geringe Erhöhung des Drucks oder ein Absinken der Temperatur, dass der Dampf kondensiert und damit die korrespondierende Flüssigphase entsteht.

Im Dreiphasen–Dreikomponenten–System Wasser–Gas–NAPL sind theoretisch sieben Phasenzustände denkbar. In Tab. 3.3 sind diese mit der jeweils entsprechenden Wahl der Primärvariablen aufgelistet. Der Phasenzustand *nur NAPL–Phase* wird nicht verwendet, da im Modell vereinfacht $x_n^c = 1$, $x_n^w = x_n^a = 0$ angenommen wird und damit dieser Zustand nicht sinnvollerweise möglich ist.

Der Druck der Gasphase sowie die Temperatur können in allen Fällen als Primärvariablen verwendet werden. Das Verschwinden einer Phase wird berücksichtigt, indem eine Primärvariable *Sättigung* durch eine Primärvariable *Molenbruch* ersetzt wird. In Abb. 3.1 ist das Verschwinden der NAPL–Phase an einem Knoten dargestellt. Zum Zeitpunkt t_0 liegt an allen Knoten des Elementes noch NAPL vor, zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ ist die NAPL–Phase verschwunden. Die Primärvariable S_n kann nicht mehr verwendet werden und wird deshalb durch x_g^c (Molenbruch von verdampftem Schadstoff in der Gasphase)

Tabelle 3.3: Phasenzustände und zugehörige Wahl der Primärvariablen

Phasenzustand	vorhandene Phasen	Primärvariablen
1	Wasser, Gas, NAPL	S_w, S_n, p_g, T
2	Wasser	x_w^c, x_w^a, p_g, T
3	Gas, NAPL	S_n, x_g^w, p_g, T
4	Wasser, NAPL	S_n, x_w^a, p_g, T
5	Gas	x_g^c, x_g^w, p_g, T
6	Wasser, Gas	x_g^c, S_w, p_g, T

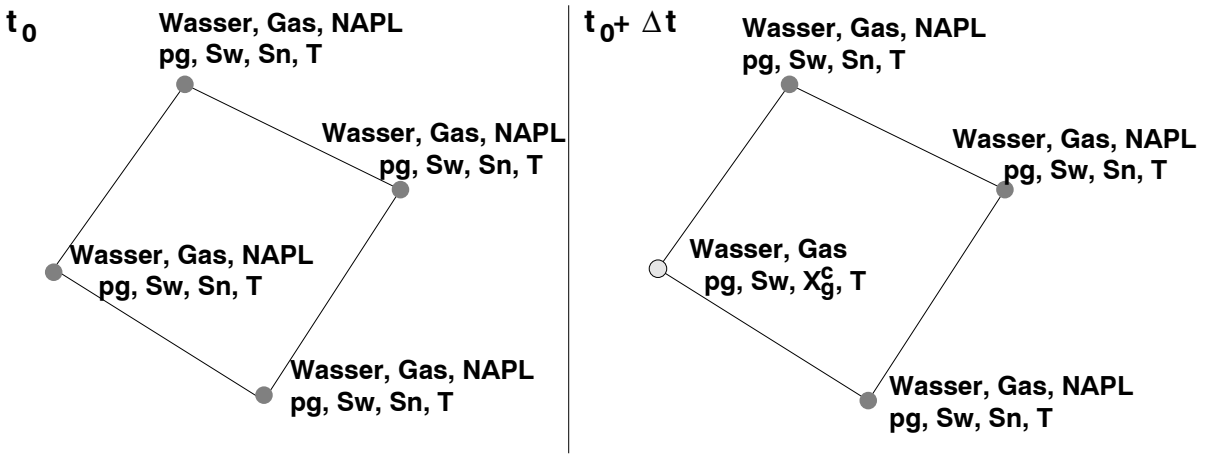

Abbildung 3.1: Adaptive Substitution der Primärvariablen bei einem Phasenwechsel

ersetzt. Abb. 3.2 macht dies in einer 1D–Darstellung anhand des zugehörigen Prozesses nochmal deutlich. Als Folge des hier exemplarisch skizzierten Verdampfungsprozesses, wie er bei der Sanierung eines NAPL–kontaminierten Bodens durch Dampfinjektion auftritt, kommt es zu einem in x–Richtung voranschreitenden Verschwinden der NAPL–Phase.

Um das Verschwinden und Erscheinen von Phasen, d.h. einen Phasenwechsel, bei der Simulation der Strömungsvorgänge beschreiben zu können, ist ein prozessadaptiver Variablensubstitutionsalgorithmus notwendig. Dieser ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt.

Die Überprüfung der Phasenzustände und damit das Anzeigen eines Phasenwechsels erfordert die Definition von Substitutionskriterien. Der einfachste Fall ist dabei, dass eine der Fluidphasen verschwindet. Dies wird angezeigt, wenn die zugehörige Phasensättigung einen negativen Wert annimmt. Etwas komplizierter ist die Sache beim Erscheinen von Fluidphasen. Dabei müssen verschiedene Fälle unterschieden werden; diese sind in Tab.

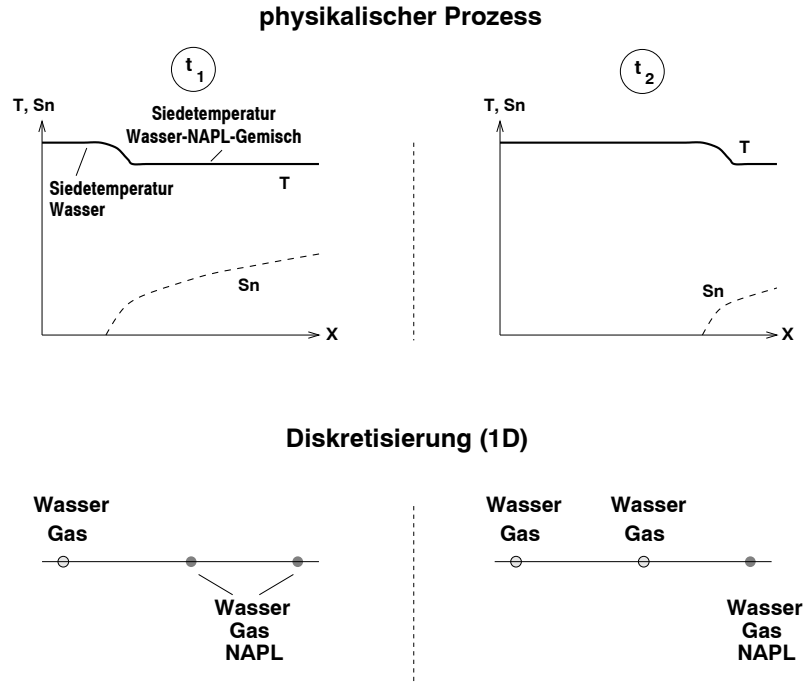

Abbildung 3.2: Verschwinden der NAPL–Phase infolge Verdampfung

3.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Substitutionskriterien beim Erscheinen von Fluidphasen

Phasenzustand	Wasser erscheint	NAPL erscheint	Gas erscheint
1	-	-	-
2	-	$x_w^c > \chi_w^c$	$p_{sat}^w + H_w^a x_w^a > p_g$
3	$x_g^w p_g > p_{sat}^w$	-	-
4	-	-	$p_{sat}^w + p_{sat}^c + H_w^a x_w^a > p_g$
5	$x_g^w p_g > p_{sat}^w$	$x_g^c p_g > p_{sat}^c$	-
6	-	$x_g^c p_g > p_{sat}^c$	-

Wenn die Gasphase vorhanden ist (Phasenzustand $1, 3, 5, 6$), so kann als Kriterium gelten, dass Wasser bzw. NAPL in flüssiger Form erscheinen, wenn der Partialdruck des korrespondierenden Dampfes in der Gasphase größer wird als der zugehörige Sättigungsdampfdruck. Liegt nur Wasser vor (2), so wird das Erscheinen von NAPL dadurch angezeigt, dass der Molenbruch von NAPL in Wasser die Löslichkeit übersteigt. Das Erscheinen der Gasphase geschieht dann, wenn die Summe der Dampfdrücke der einzelnen Komponenten größer wird als der Gesamtdruck (p_g). Den Anteil der Luftkomponente erhält man dabei

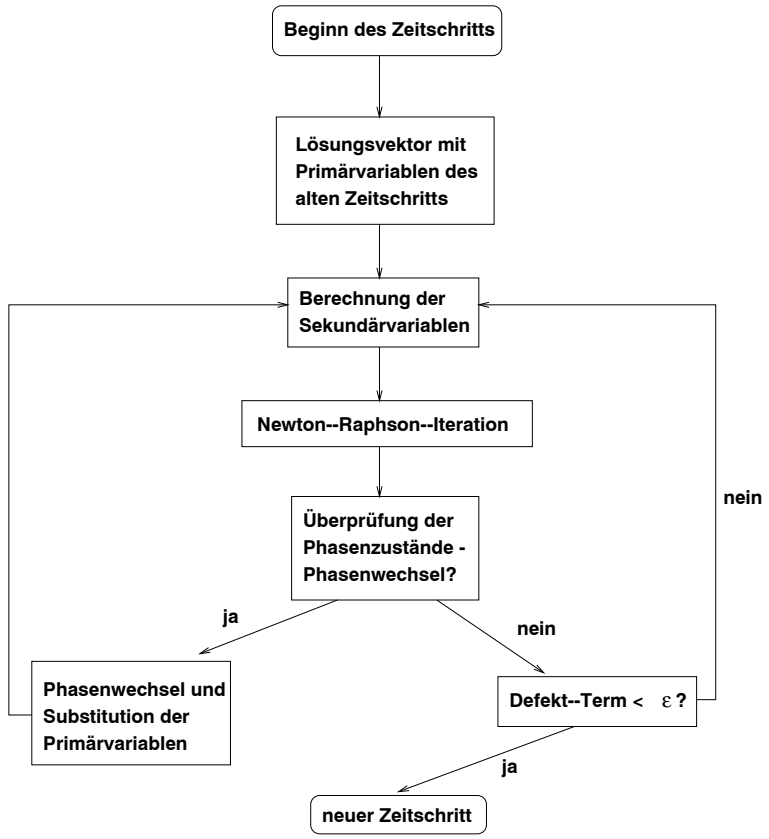

Abbildung 3.3: Schema des Algorithmus zur Substitution der Primärvariablen während der Berechnung eines Zeitschritts

durch Umformung von Gl. (2.12) als das Produkt von Henry–Koeffizient und Molenbruch der Luft in Wasser (z.B. Falta et al. , 1995 [33]).

3.3 Anfangs- und Randbedingungen

Das Differentialgleichungssystem, bestehend aus Gl. (3.9) und (3.22), beschreibt ein orts- und zeitabhängiges und damit instationäres Strömungsproblem. Für den Anfangszeitpunkt t_0 müssen deshalb an jedem Ort für alle jeweils verwendeten Primärvariablen Anfangswerte definiert werden (Anfangswertproblem). Um eine eindeutige Lösung des Gleichungssystems zu erhalten, ist es zudem erforderlich, den Rand des betrachteten Modellgebiets vollständig durch Randbedingungen zu beschreiben (Randwertproblem). In MUFTE_UG stehen dazu derzeit zwei Arten von Randbedingungen zur Verfügung:

- *Dirichlet*–Randbedingung bzw. *wesentliche* Randbedingung
  Eine Dirichlet–Randbedingung hält den absoluten Wert einer Primärvariable auf dem Rand fest.

- *Neumann*–Randbedingung bzw. *natürliche* Randbedingung
  Neumann–Randbedingungen kann man verstehen als Gradienten der Primärvariablen auf dem Rand. Es können deshalb Massen- bzw. Molenflüsse oder Flüsse von thermischer Energie auf dem Rand vorgegeben werden.

Viele Strömungsprobleme lassen sich mit diesen beiden einfachen Arten gut beschreiben. In manchen Fällen wäre die Verwendung von weiteren, etwas komplexeren Randbedingungen (z.B. *Cauchy*) durchaus wünschenswert (siehe z.B. Kap. 4.3). Eine Implementierung in MUFTE_UG ist jedoch, bedingt durch die vorgegebene Datenstruktur, sehr aufwendig und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

3.4 Diskretisierungsverfahren

Die Lösung der zuvor hergeleiteten Bilanzgleichungen kann im allgemeinen Fall nicht analytisch erfolgen, sondern erfordert den Einsatz von numerischen Methoden. Helmig (1997) [53] gibt eine ausführliche Übersicht der zur Verfügung stehenden Verfahren, unter besonderer Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften von Strömungs- und Transportprozessen in Mehrphasensystemen. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Behandlung der stark nichtlinearen advektiven Terme (Flüsse in Folge von Druckgradienten und Gravitation) sowie die Eigenschaften der numerischen Verfahren bezüglich Konservativität, Stabilität, Konvergenz und Genauigkeit. Auch Huber (1999) [60] gibt einen Vergleich von verschiedenen Diskretisierungsmethoden für isotherme Dreiphasen–Dreikomponenten–Systeme. Im folgenden werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diskretisierungsverfahren - das *BOX*–Verfahren sowie das *Control Volume Finite Element*–Verfahren (CVFE) - ausgehend vom Prinzip der gewichteten Residuen (z.B. Helmig, 1996 [52]; Kuwalefsky, 1999 [68]) hergeleitet. Die in MUFTE_UG implementierten Versionen von BOX- und CVFE–Verfahren verwenden jeweils ein isoparametrisches Konzept zur Approximation des Koordinatenfeldes.

3.4.1 Diskretisierung der Mehrphasengleichungen

Nachfolgend wird zur Herleitung von BOX- und CVFE–Verfahren beispielhaft nur die Massenbilanzgleichung (3.9) verwendet. Die Diskretisierung erfolgt für die Energiebilanzgleichung (3.22) völlig analog.

Durch Integration über ein Volumen Ω (vgl. S. 66) erhält man die schwache Form der Massenbilanzgleichung:

$$\begin{aligned}
&\int_\Omega \phi \frac{\partial(\sum_\alpha \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)}{\partial t}\, d\Omega \\
&- \sum_\alpha \int_\Omega \operatorname{div} \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K \mathbf{K}(\mathbf{grad}\, p_\alpha - \varrho_{mass,\alpha} \mathbf{g}) \right\} d\Omega \\
&- \int_\Omega \operatorname{div} \left\{ D_{pm}^K \varrho_{mol,g}\, \mathbf{grad}\, x_g^K \right\} d\Omega \\
&- \int_\Omega q^K\, d\Omega = 0 \qquad K \in \{w,a,c\},\ \alpha \in \{w,n,g\}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Die Primärvariablen Druck, Sättigung, Molenbruch und Temperatur werden im Modellgebiet lediglich an diskreten Punkten - den Knoten des Diskretisierungsnetzes - exakt beschrieben; dazwischen werden lineare Approximationen gewählt:

$$\tilde{p}_\alpha = \sum_{j=1}^{n_{kno}} p_{\alpha j} N_j\,, \quad \tilde{S}_\alpha = \sum_{j=1}^{n_{kno}} S_{\alpha j} N_j\,, \quad \tilde{x}_\alpha^K = \sum_{j=1}^{n_{kno}} x_{\alpha j}^K N_j\,, \quad \tilde{T} = \sum_{j=1}^{n_{kno}} T_j N_j \tag{3.24}$$

Dabei sind die Ansatzfunktionen N_j gewöhnliche C^0 Lagrange–Polynome mit der Eigenschaft

$$N_j(x_k) = \delta_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{für } j = k \\ 0 & \text{für } j \neq k \end{cases} \quad . \tag{3.25}$$

n_{kno} ist die Anzahl der Knoten im Modellgebiet und δ_{jk} ist das Kronecker–Symbol. Auch alle Sekundärvariablen (z.B. Relative Permeabilität, Dichte, Enthalpie, ...) werden an den Knoten beschrieben.

Setzt man die in Gl. (3.24) definierten Approximationen in Gl. (3.23) ein, so ist die Differentialgleichung nicht mehr exakt erfüllt, so dass auf der rechten Seite ein Residuum ε

entsteht. Dieses Residuum soll in einem gewichteten Mittel über das gesamte Modellgebiet G zu Null werden:

$$\int_G W_i \, \varepsilon \stackrel{!}{=} 0 \qquad i = 1, 2, ..., n_{kno} \tag{3.26}$$

W_i sind dabei Wichtungsfunktionen, welche der Bedingung $\sum_i W_i = 1$ in G genügen müssen. Mit Gl. (3.26) und einer impliziten Euler–Formulierung für die Diskretisierung der Zeit (z.B. Helmig, 1997 [53]) lässt sich Gl. (3.23) überführen in:

$$\begin{aligned}
&\frac{\phi}{\Delta t} \sum_{j \in \eta_i} M_{ij} \sum_\alpha \left\{ (\varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)_j^{t+\Delta t} - (\varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)_j^t \right\} \\
&- \sum_\alpha \sum_{j \in \eta_i} \int_\Omega W_i \, \mathrm{div} \left\{ (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \right\} d\Omega \, (\Psi_{\alpha j} - \Psi_{\alpha i})^{t+\Delta t} \\
&- \sum_{j \in \eta_i} \int_\Omega W_i \, \mathrm{div} \left\{ (D_{pm}^K \, \varrho_{mol,g})_{ij}^{t+\Delta t} \, \mathbf{grad} \, N_j \right\} d\Omega \, (x_{gj}^K - x_{gi}^K)^{t+\Delta t} \\
&- \int_\Omega (W_i q_i^K)^{t+\Delta t} \, d\Omega = 0 \, , \quad \forall i, \; \alpha \in \{w, n, g\}, \; K \in \{w, c, a\}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Die Superskripte t und $t + \Delta t$ kennzeichnen, ob ein Term jeweils zur Zeit t oder zur Zeit $t + \Delta t$ ausgewertet wird. η_i steht für die Menge aller Nachbarknoten des jeweils betrachteten Knotens i. Des Weiteren ist in Gl. (3.27) die Massenmatrix

$$M_{ij} := \int_\Omega W_i N_i \, d\Omega \, , \tag{3.28}$$

und das totale Potential einer Phase am Knoten i ist definiert als

$$\Psi_{\alpha i} := p_{\alpha i} - \varrho_{mass,\alpha i} \, g \, z_i \, , \tag{3.29}$$

wobei z_i die geodätische Höhe des Knotens i ist.

Durch die Einführung eines *mass lumpings* für die Massenmatrix M_{ij}, d.h. die Einträge einer Zeile werden auf die Diagonale summiert, erhält man Eigenschaften eines Finite Volumen Verfahrens:

$$M_{ij}^{lump} = \begin{cases} \int\limits_{\Omega} W_i \, d\Omega = \int\limits_{\Omega} N_i \, d\Omega =: V_i & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} . \tag{3.30}$$

Die Verwendung von M_{ij}^{lump} wirkt der Entstehung nicht–physikalischer Oszillationen der Lösung entgegen (z.B. Celia & Binning, 1992 [25]). Entsprechend wird auch mit dem Quell-/Senkterm verfahren, und es ergibt sich

$$\int\limits_{\Omega} (W_i \, q_i^K)^{t+\Delta t} =: (V_i \, q_i^K)^{t+\Delta t} . \tag{3.31}$$

Die verbleibenden advektiven und diffusiven Terme werden mit Hilfe des *Green–Gauss'schen Integralsatzes* (Chung (1983) [26]) umgeformt. Der Greensche Integralsatz entspricht einer partiellen Integration, der Gauss'sche Integralsatz ist durch Gl. (3.2) gegeben. Die Umformungen werden beispielhaft für das Integral des advektiven Terms in Gl. (3.27) dargestellt.

$$\begin{aligned} &\int\limits_{\Omega} W_i \, \mathrm{div} \left\{ (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \right\} d\Omega \\ &= \int\limits_{\Omega} \mathrm{div} \left\{ W_i \, (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \right\} d\Omega \\ &\quad - \int\limits_{\Omega} \mathbf{grad} \, W_i \, (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \, d\Omega \\ &= \int\limits_{\Gamma_i} W_i \, (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \, \mathbf{n} \, d\Gamma \\ &\quad - \int\limits_{\Omega} \mathbf{grad} \, W_i \, (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \, \mathbf{grad} \, N_j \, d\Omega \end{aligned} \tag{3.32}$$

Das Ergebnis der Umformungen mit dem Green–Gauss'schen Integralsatz liefert ein Rand- und ein Gebietsintegral. Aus der unterschiedlichen Behandlung dieser beiden Integrale, bedingt durch die jeweilige Wahl der Wichtungsfunktionen W_i, lassen sich nachfolgend die Diskretisierungsverfahren BOX und CVFE ableiten.

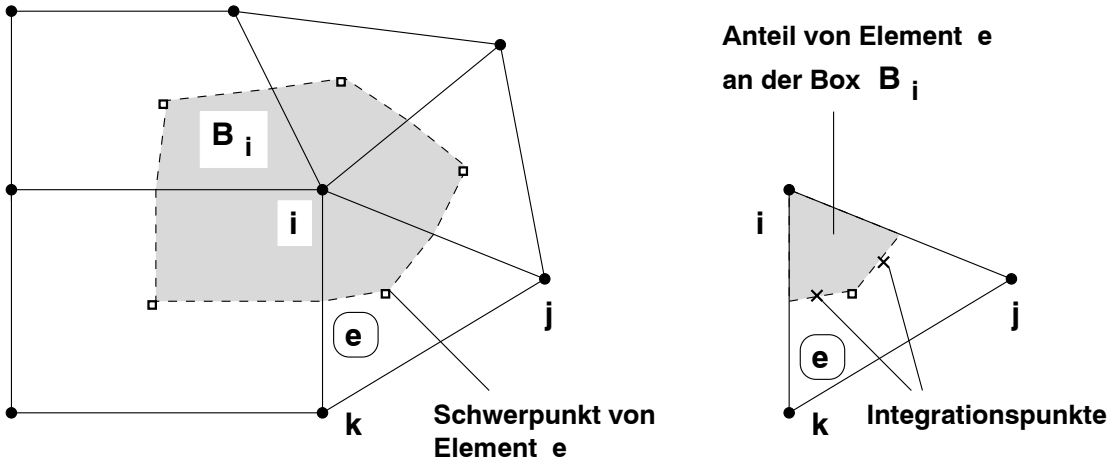

Abbildung 3.4: Konstruktion einer Box in einem Finite Elemente Netz

3.4.2 BOX–Verfahren

Abb. 3.4 zeigt die Überlagerung eines Finite Elemente Netzes durch ein Finite Volumen Netz. Ein Finites Element ist z.B. gegeben durch die Knoten i, j und k. Die Finiten Volumina (Box, Kontrollvolumen) werden konstruiert, indem man die Elementschwerpunkte der Finiten Elemente mit den Mittelpunkten der Elementränder verbindet. Dadurch wird jedes Finite Element in Teilvolumina unterteilt, die sich einer Box zuordnen lassen. Jede Box ist wiederum eindeutig einem Elementknoten zugeordnet. Umgekehrt gilt, dass zu jedem Knoten (auch Randknoten) eine Box existiert.

Die Wichtungsfunktionen W_i werden so gewählt, dass sie abschnittsweise konstant sind (das BOX–Verfahren entspricht damit einer Teilgebietkollokations–Finite–Volumen–Methode - siehe Helmig, 1997 [53]) mit der Bedingung:

$$W_i = \begin{cases} 1 & \text{in der Box } B_i \\ 0 & \text{außerhalb der Box } B_i \end{cases} \tag{3.33}$$

Wegen $\mathbf{grad}\, W_i = 0$ fällt dann das durch Umformungen mit dem Green–Gauss'schen Integralsatz erhaltene Volumenintegral aus Gl. (3.32) heraus. Damit bleibt lediglich das Randintegral übrig und Gl. (3.27) kann für das BOX–Verfahren in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{\phi V_i}{\Delta t} \sum_{\alpha} \left\{ \left(\varrho_{mol,\alpha} x_{\alpha}^{K} S_{\alpha} \right)_j^{t+\Delta t} - \left(\varrho_{mol,\alpha} x_{\alpha}^{K} S_{\alpha} \right)_j^{t} \right\}$$

$$
\begin{aligned}
&- \sum_{\alpha} \sum_{j \in \eta_i} \left(\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K\right)_{upw}^{t+\Delta t} \int_{\Gamma_i} \mathbf{K}\, \mathbf{grad}\, N_j \mathbf{n}\, d\Gamma \, \left(\Psi_{\alpha j} - \Psi_{\alpha i}\right)^{t+\Delta t} \\
&- \sum_{j \in \eta_i} \left(D_{pm}^K \, \varrho_{mol,g}\right)_{ij}^{t+\Delta t} \int_{\Gamma_i} \mathbf{grad}\, N_j \mathbf{n}\, d\Gamma \, \left((x_{gj}^K - x_{gi}^K\right)^{t+\Delta t} \\
&- \left(V_i \, q_i^K\right)^{t+\Delta t} = 0\,, \quad \forall i,\, \alpha \in \{w, n, g\},\, K \in \{w, c, a\}
\end{aligned} \tag{3.34}
$$

Die Indizierung $_{upw}$ der advektiven (hyperbolischen) Terme in Gl. (3.34) zeigt an, dass die Koeffizienten zur Berechnung der advektiven Flussterme zwischen zwei Knoten i und j am jeweils oberstromigen Knoten ausgewertet werden (*Fully–Upwind* - Helmig, 1997 [53]). Man erhält dadurch in der Regel stabilere, nicht oszillierende Lösungen. Bei großen Gitterweiten ist jedoch zu beachten, dass diese Methode zu verstärkter numerischer Diffusion führen kann. Die Upwind–Richtung bzw. der oberstromige Knoten für eine strömende Phase α wird bestimmt zu

$$
upw(i,j) = \begin{cases} i \text{ für } \gamma_{ij}(\Psi_{\alpha j} - \Psi_{\alpha i}) \leq 0 \\ j \text{ für } \gamma_{ij}(\Psi_{\alpha j} - \Psi_{\alpha i}) > 0 \end{cases} \tag{3.35}
$$

mit dem Transmissivitätsintegral γ_{ij}, das für das BOX–Verfahren gegeben ist durch

$$
\gamma_{ij}^{box} = \int_{\Gamma_i} \mathbf{grad}\, N_j \mathbf{n}\, d\Gamma \quad . \tag{3.36}
$$

Die Koeffizienten der diffusiven (parabolischen) Terme in Gl. (3.34) werden durch arithmetische Mittelung der jeweiligen Werte an den Knoten i und j berechnet.

Durch die explizite Bilanzierung der Flüsse über den Rand Γ_i einer zum Knoten i gehörenden Box ist gewährleistet, dass das BOX–Verfahren lokal massenkonservativ ist. In anderen Worten, es geht keine Masse am Knoten verloren.

3.4.3 CVFE–Verfahren

Unter der Annahme, dass eine lokale Massenkonservativität der Teilgebiete vorausgesetzt werden kann, gilt für das Randintegral in Gl. (3.32):

$$
\int_{\Gamma_i} W_i \, \left(\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K\right)_{ij}^{t+\Delta t} \mathbf{K}\, \mathbf{grad}\, N_j \, \mathbf{n}\, d\Gamma \; = \; 0 \tag{3.37}
$$

Lokale Konservativität ist bei Finite Elemente Methoden nicht zwangsläufig gegeben. Die hier verwendete Form des CVFE–Verfahrens erfüllt jedoch diese Voraussetzung durch die Einführung des *mass lumping* (S. 80).

Damit bleibt aus Gl. (3.32) nur noch das Gebietsintegral übrig. Die Wichtungsfunktionen W_i werden identisch zu den Ansatzfunktionen N_i gewählt. Es gilt also:

$$W_i = N_i \tag{3.38}$$

Gl. (3.27) lässt sich dann für das CVFE–Verfahren wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}
&\frac{\phi V_i}{\Delta t} \sum_{\alpha} \left\{ (\varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)_j^{t+\Delta t} - (\varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K S_\alpha)_j^t \right\} \\
&+ \sum_{\alpha} \sum_{j \in \eta_i} (\frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \varrho_{mol,\alpha} x_\alpha^K)_{upw}^{t+\Delta t} \int\limits_{\Omega} \mathbf{grad}\, N_i \mathbf{K}\, \mathbf{grad}\, N_j \, d\Omega \, (\Psi_{\alpha j} - \Psi_{\alpha i})^{t+\Delta t} \\
&+ \sum_{j \in \eta_i} (D_{pm}^K \, \varrho_{mol,g})_{ij}^{t+\Delta t} \int\limits_{\Omega} \mathbf{grad}\, N_i \; \mathbf{grad}\, N_j \, d\Omega \, ((x_{gj}^K - x_{gi}^K)^{t+\Delta t} \\
&-(V_i \, q_i^K)^{t+\Delta t} = 0 \,, \quad \forall i,\, \alpha \in \{w, n, g\},\, K \in \{w, c, a\}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Die Upwind–Richtung wird ebenfalls nach Gl. (3.35) ermittelt, wobei das Transmissivitätsintegral γ_{ij} in diesem Fall bestimmt wird zu

$$\gamma_{ij}^{cvfe} = - \int\limits_{\Omega} \mathbf{grad}\, N_i \, \mathbf{K}\, \mathbf{grad}\, N_j \, d\Omega \quad . \tag{3.40}$$

Zu beachten ist das unterschiedliche Vorzeichen, das sich dadurch für die advektiven und diffusiven Terme in den Gl. (3.34) und (3.39) ergibt.

In allgemeiner Form kann die Approximation eines diskreten Flusses mit BOX- bzw. CVFE–Verfahren auch wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
DiskreterFluss \;=\; & Einflusskoeffizienten \\
& \cdot Transmissivitätsintegral \text{ (geometrische Information)} \\
& \cdot Knotendifferenz \text{ (treibender Gradient)}
\end{aligned}$$

3.5 Linearisierung

Im allgemeinen Fall ist das zu lösende System gekoppelter Differentialgleichungen stark nichtlinear. Hauptsächlich sind dafür die sättigungsabhängigen konstitutiven Beziehungen verantwortlich (vgl. Kap. 2.3.1 , Kap. 2.3.2). Zur Linearisierung kann das *Newton–Raphson*–Verfahren benutzt werden (z.B. Helmig, 1997 [53]; Pruess, 1987, 1991 [83] [85]). Dieses ist ein Verfahren zweiter Ordnung, d.h. es weist ein quadratisches Konvergenzverhalten auf, im Gegensatz beispielsweise zum *Picard*–Verfahren, welches lediglich ein Verfahren erster Ordnung ist. Ein Nachteil ist, dass das Konvergenzverhalten der *Newton–Raphson*–Methode von einer geeigneten Wahl der Startwerte abhängig ist, während das *Picard*–Verfahren diesbezüglich eher robust ist.

Das iterativ zu lösende Differentialgleichungssystem kann vereinfacht in folgender funktionaler Form geschrieben werden:

$$\mathbf{R}(\mathbf{u}) = 0 \tag{3.41}$$

Dabei enthält der Vektor $\mathbf{u}$ die für den jeweils zu betrachtetenden Knoten aktuellen Primärvariablen (vgl. Kap. 3.2). Eine *Taylorreihen*–Entwicklung ergibt - unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung - für die $(n+1)$-te Iteration:

$$\mathbf{R}(\mathbf{u}^{t+\Delta t,n+1}) \approx \mathbf{R}(\mathbf{u}^{t+\Delta t,n}) + \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{u}}\right)_{t+\Delta t,n} \cdot (\mathbf{u}^{t+\Delta t,n+1} - \mathbf{u}^{t+\Delta t,n}) \tag{3.42}$$

Da $\mathbf{R}(\mathbf{u})$ zu Null werden soll, lässt sich der Primärvariablenvektor zum neuen Iterationsschritt so schreiben:

$$\mathbf{u}^{t+\Delta t,n+1} = \mathbf{u}^{t+\Delta t,n} - \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{u}}\right)^{-1}_{t+\Delta t,n} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{u}^{t+\Delta t,n}) \tag{3.43}$$

Dabei ist $\left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{u}}\right)$ die *Jacobi*–Matrix $\mathbf{J}$ (Tangentensteifigkeitsmatrix). Diese wird berechnet durch numerische Differentiation. Die Koeffizienten J_{ij} erhält man dann durch

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \frac{\partial R_i^{t+\Delta t,n}}{\partial u_j^{t+\Delta t,n}} \\ &\approx \frac{R_i(..., u_{j-1}, u_j + \Delta u_j, u_{j+1}, ...) - R_i(..., u_{j-1}, u_j - \Delta u_j, u_{j+1}, ...)}{2\Delta u_j} \end{aligned} \quad , \tag{3.44}$$

wobei $\Delta u_j = \delta \cdot u_j$. Dabei ist δ ein kleines Inkrement (z.B. $\delta = 10^{-8}$). Die Approximation der Ableitung J_{ij} erhält man mit Gl. (3.44) durch Bildung des zentralen Differenzenquotienten. Alternativ kann J_{ij} auch durch Vorwärts- oder Rückwärtsdifferenzen berechnet werden. Man spricht bei dieser Art der numerischen Differentiation von *Chord–Slope–*Linearisierung (z.B. Huyakorn & Pinder, 1983 [61]).

Die Anwendung der Newton–Raphson–Linearisierung macht es notwendig, die Zeitschrittsteuerung an das Konvergenzverhalten zu koppeln. Wird eine bestimmte Anzahl von Newton–Iterationen überschritten bevor Konvergenz erreicht wurde, so muss der Zeitschritt Δt entsprechend reduziert werden (z.B. Helmig et al., 1994 [55]).

3.6 Mehrgitter und Primärvariablensubstitution

Mehrgitterverfahren sind schnelle Iterationsverfahren zur Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme. Für detaillierte Ausführungen über Mehrgitterverfahren sei auf die Literatur verwiesen (z.B. Hackbusch, 1985, 1993 [48], [49]; Bastian, 1996, 1999 [11] [12]). Nachfolgend werden lediglich einige Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der Mehrgittertheorie und ihrer Umsetzung im Rahmen dieser Arbeit erforderlich sind.

Ein aus der Linearisierung des Differentialgleichungssystems (Kap. 3.5) erhaltenes Problem

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b} \tag{3.45}$$

kann entweder mit Hilfe von direkten oder iterativen Gleichungslösern gelöst werden. Insbesondere bei sehr großen Systemen kommen iterative Löser aufgrund der zu erwartenden Rechenzeitersparnis zum Einsatz. Allgemein kann ein Iterationsverfahren wie folgt formuliert werden:

$$\mathbf{x}^{i+1} = \mathbf{x}^i + \mathbf{W}^{-1} \cdot (\mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}^i) \tag{3.46}$$

wobei i der Iterationsindex ist. $\mathbf{W}$ ist die Iterationsmatrix, mit der der Defekt $(\mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}^i)$ multipliziert wird, um den Korrekturwert des Lösungsvektors zu berechnen. Die klassischen Iterationsverfahren unterscheiden sich in der Wahl der Matrix $\mathbf{W}$; beim *Jacobi–*Verfahren entspricht $\mathbf{W}$ beispielsweise der Diagonalen von $\mathbf{A}$. Die Konvergenzrate ρ bei Iterationsverfahren dieser Art ist typischerweise

$$\rho = 1 - \mathcal{O}(h^2) \; , \tag{3.47}$$

d.h. eine Halbierung der Ortsschrittweite h führt zu einer Vervierfachung der zum Erreichen eines festgelegten Konvergenzkriteriums benötigten Anzahl von Iterationsschritten. Dieses Verhalten der Konvergenzrate kann bewiesen werden für den Fall, dass die Matrix $\mathbf{A}$ symmetrisch und positiv definit ist bzw. M–Matrix–Eigenschaften (diagonaldominant) besitzt. Für solche Matrizen (aus elliptischen Modellproblemen: z.B. Laplace–Gleichung für Potentialströmungen im Grundwasser) kann auch gezeigt werden, dass die Konvergenzrate bei Mehrgitterverfahren unabhängig von der Schrittweite der Ortsdiskretisierung h ist. Auf die Systemmatrizen aus der vorliegenden Mehrphasen–Mehrkomponenten–Formulierung lassen sich diese Theorien jedoch nicht übertragen, da sie aus verschiedenen Gründen (z.B. hyperbolische Anteile, Upwinding, unterschiedliche Primärvariablen) oft stark von den oben genannten Eigenschaften abweichen. Es muss deshalb untersucht werden, wie sich die Wahl unterschiedlicher Iterationsmethoden auf das Konvergenzverhalten und damit auch auf den Rechenaufwand zur Lösung des Mehrphasen–Mehrkomponenten–Problems auswirkt (siehe Kap. 4.5).

Der Fehler eines Lösungsvektors, d.h. die Abweichung der Einträge im Lösungsvektor der Iteration i von der Lösung, kann unterteilt werden in Fehlerkomponenten mit Oszillationen unterschiedlicher Frequenzen. Durch Iterationsschritte auf Gittern mit verschiedener Schrittweite kann eine den Fehlerfrequenzen besser angepasste Glättung der Oszillationen erreicht werden. Hohe Frequenzen des Fehlers können von klassischen Iterationsverfahren im Allgemeinen effizient reduziert werden. Diese Verfahren (z.B. Gauss–Seidel, Jacobi, ILU) werden sinnvollerweise als *Glätter* der Mehrgitteriteration vorgeschaltet. Glatte Gitterfunktionen lassen sich auf gröberen Gittern gut annähern. Beim Mehrgitterverfahren wird das Problem aus Gl. (3.45) innerhalb einer Hierarchie von Gleichungssystemen gelöst. Die Stufe $l = 0$ sei dabei das gröbste Gitter. Auf jeder Stufe kann dann ein System

$$\mathbf{A}_l \mathbf{x}_l = \mathbf{b}_l \tag{3.48}$$

formuliert werden. In einem V–Zyklus werden zunächst, ausgehend vom feinsten Gitter, auf jeder Stufe eine bestimmte Anzahl von Glättungsschritten ausgeführt. Anschließend wird der Fehler auf der Stufe $l = 0$ (gröbstes Gitter) approximiert und schrittweise auf die feineren Gitter transferiert (*Grobgitterkorrektur*). Der Fehler auf der Stufe $l - 1$ sei $\mathbf{e}^i_{l-1}$. Die Grobgitterkorrektur kann damit als Iteration der Form

$$\mathbf{x}^{i+1}_l = \mathbf{x}^i_l + \mathbf{I}^l_{l-1} \mathbf{e}^i_{l-1} \tag{3.49}$$

geschrieben werden. Die Matrix $\mathbf{I}^l_{l-1}$ beschreibt den Transfer zwischen den Stufen $l - 1$ und l.

Das Vorhandensein eines hierarchischen Systems von Gleichungen kann für eine weitere Maßnahme zur Verbesserung des Lösungsprozesses von Gl. (3.45) ausgenutzt werden. Das Resultat eines Iterationsschrittes ist umso besser, je näher der Startwert an der Lösung dran ist. Die Verwendung *geschachtelter Iterationen* (engl.: *nested iteration*) bietet die Möglichkeit, Näherungen von $\mathbf{x}_{l-1}$ als Startwert für die Iteration auf der Stufe l einzusetzen. Dies bedeutet zunächst einen erhöhten Rechenaufwand, der jedoch bei entsprechend großen Systemen durch die erwartungsgemäß niedrigere Anzahl an Iterationsschritten wettgemacht wird.

Um einen Transfer zwischen den Stufen herstellen zu können, werden lineare Abbildungen von einem groben in ein feines Gitter (*Prolongation*) und von einem feinen in ein grobes Gitter (*Restriktion*) benötigt. Diese Abbildungen erfordern in Verbindung mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Primärvariablensubstitution besondere Beachtung. Für Knoten, die sowohl Bestandteil des groben Gitters $l-1$ wie auch des feineren Gitters l sind, können die Einträge des Lösungsvektors $\mathbf{x}_{l-1}$ für den Vektor $\mathbf{x}_l$ übernommen werden. Für Knoten, die durch die Verfeinerung des groben Gitters im feinen Gitter neu erzeugt worden sind, bietet sich eine lineare Interpolation der Werte auf den Grobgitterknoten an. Bei Verwendung geschachtelter Iterationen ergibt sich eine zusätzliche Schwierigkeit. Wie in Kap. 3.2 erläutert, ist jedem Knoten ein Phasenzustand zugeordnet, der die für den Knoten geltende Auswahl der Primärvariablen definiert. Beim Übergang auf ein feineres Gitter müssen Regeln vereinbart werden, nach denen sich für die neu dazugekommenen Knoten Phasenzustände zuordnen lassen. Dieses Problem ist in Abb. 3.5 skizziert und wird nachfolgend erläutert.

Das Beispiel zeigt ein NAPL–kontaminiertes Teilgebiet, das durch eine Dampf-/Luft–Injektion saniert wird. Das Teilgebiet ist durch ein Grobgitterelement (1-2-3-4) bzw. vier Feingitterelemente (I-II-III-IV; II-V-VI-III usw.) diskretisiert. Der NAPL–kontaminierte Bereich entspricht einem Dreiphasengebiet und bekommt im Programm den Phasenzustand 1 (NWG) zugeordnet. Der bereits sanierte Bereich enthält nur die Phasen Wasser und Gas und besitzt den Phasenzustand 6 (WG). Die Grobgitterknoten 1, 2 und 4 weisen also Phasenzustand WG auf, während der Knoten 3 noch NWG besitzt. Wird nun im Rahmen einer geschachtelten Iteration die Lösung auf dem groben Gitter als Startwert für das feine Gitter interpoliert, so muss für alle Feingitterknoten I-IX ebenfalls ein Phasenszustand bestimmt werden. Die Knoten I, V, VII und IX sind mit den Grobgitterknoten 1, 2, 3 und 4 identisch und erben so den jeweils gleichen Phasenzustand. Die neu erzeugten Knoten des feinen Gitters erhalten den Phasenzustand desjenigen Knotens,

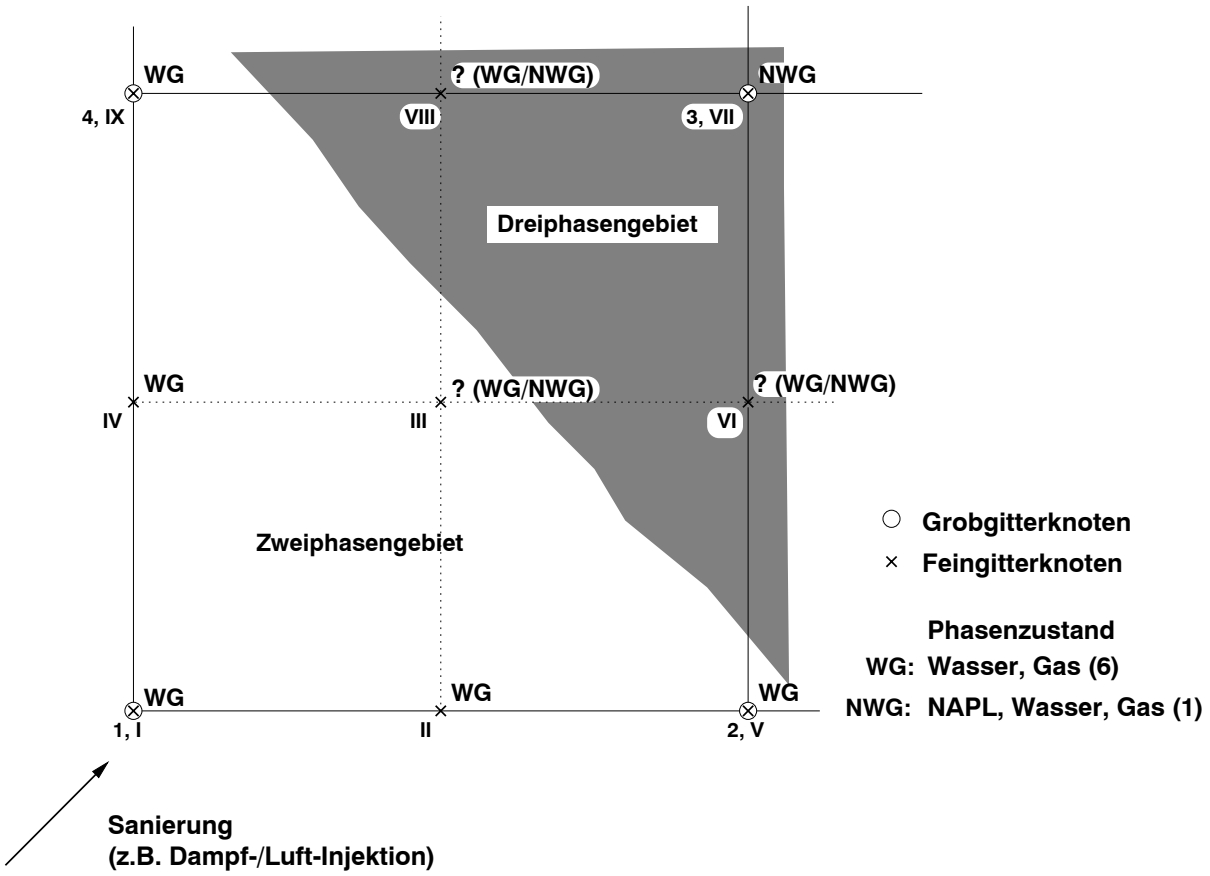

Abbildung 3.5: Prolongation der Phasenzustände

der entsprechend der gewählten Ansatzfunktionen (vgl. Seite 79) den größten Einfluss auf den jeweiligen Feingitterknoten hat. Ist dieser nicht eindeutig zu identifizieren (mehrere Grobgitterknoten mit gleich großem Einfluss), so wird vereinfachend der Erstbeste genommen (z.B. entsprechend der Knotennummerierung im Element). Für die Knoten II und IV kann so eindeutig der Phasenzustand WG ermittelt werden (Ansatzfunktionen seien gemäß Gl. 3.25 gegeben). Die anderen Feingitterknoten werden jeweils von mindestens einem WG- und einem NWG–Grobgitterknoten maximal (0.5) beeinflusst. Im Beispiel liefert das beschriebene Vorgehen für den Knoten III den Phasenzustand WG (übernommen vom Knoten 1). Entsprechend erhält Knoten VI vom Knoten 2 den Zustand WG und Knoten VIII vom Knoten 3 den Zustand NWG. Wie man sieht, haben so mit Ausnahme von Knoten VI alle Feingitterknoten den richtigen Phasenzustand entsprechend ihrer Lage im Zwei- bzw. Dreiphasengebiet. Eine optimale Zuweisung der Phasenzustände ist nur möglich, wenn zusätzlich die Strömungsrichtungen der Phasen berücksichtigt werden. Die Zuweisung falscher Phasenzustände (wie hier beim Knoten VI) kann in bestimmten Fällen zu starken numerischen Schwierigkeiten (schlechte Konvergenz, Zeitschrittverkleinerung)

führen, sodass die Verwendung von geschachtelter Iteration nicht immer eine Ersparnis von Rechenzeit bringt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch zunächst nur die Basis geschaffen, um Mehrgittermethoden prinzipiell auch für Formulierungen mit Phasenzustandswechseln nutzbar zu machen. Es besteht hier weiterhin Bedarf an der Entwicklung von anspruchsvolleren Algorithmen, die eine bessere Robustheit des Verfahrens bewirken.

Bei der Prolongation der Grobgitterkorrekturen (siehe Gl. 3.49) muss berücksichtigt werden, dass bei unterschiedlichen Phasenzuständen auch verschiedene Primärvariablen in den Lösungsvektoren enthalten sind. Es kann deshalb vorkommen, dass die Korrektur für einen Knoten des feinen Gitters aus Grobgitterknoten mit unterschiedlichen Phasenzuständen interpoliert werden muss. Im Beispiel aus Abb. 3.5 sei dem Knoten III der Phasenzustand WG zugeordnet. Die Korrektur der Primärvariablen (p_g, S_w, x_g^c, T - siehe Tab. 3.3) kann direkt aus den Korrekturen der Grobgitterknoten 1, 2 und 4 interpoliert werden. Der Primärvariablenvektor von Knoten 3 enthält jedoch statt x_g^c die NAPL–Sättigung S_n. Der Korrekturwert des Grobgitterknotens 3 für die Primärvariable S_n muss deshalb in einen Korrekturwert für die Primärvariable x_g^c am Feingitterknoten III umgerechnet werden. Dieses Problem wird gelöst mit Hilfe einer Linearisierung der Korrektur um den zugehörigen Eintrag im Lösungsvektor der aktuellen Iteration i:

$$e^i|_{x_k} = f_{x_k}(\mathbf{x}^i + \mathbf{e}^i) - f_{x_k}(\mathbf{x}^i) \tag{3.50}$$

$e^i|_{x_k}$ ist die Korrektur der Variable x_k. $f_{x_k}()$ steht für den funktionalen Zusammenhang, nach dem sich x_k aus den gegebenen Primärvariablen berechnen lässt. Für den bereits diskutierten Knoten III entspricht $e^i|_{x_k}$ dem Korrekturwert der Variable x_g^c aus dem Interpolationsanteil vom Knoten 3. $e^i|_{x_g^c}$ wird am Knoten 3 berechnet mit Hilfe des Zusammenhangs $f_{x_g^c} = p_{sat}^c/p_g$.

Kapitel 4

Modellanwendungen

In diesem Kapitel werden eine Reihe von Anwendungen des neu erstellten Moduls für MUFTE_UG beschrieben. In Kap. 4.2 wird durch die numerische Simulation eines 1D–Laborexperiments die Anwendbarkeit des Modells für Problemstellungen in natürlichen Systemen untersucht. Dabei steht u.a. die Bestimmung von Modellparametern sowie die Identifikation physikalischer Prozesse im Mittelpunkt der Diskussion. Kap. 4.3 beinhaltet numerische Studien zu einem 2D–Küvettenexperiment. Es werden hier unterschiedliche Szenarien zur Sanierung einer heterogenen Sandfüllung diskutiert. In Kap. 4.4 werden einige charakteristische Unterschiede der beiden Diskretisierungsverfahren BOX und CVFE (vgl. Kap. 3.4.2 und 3.4.3) anhand einfacher und regelmäßiger Rechteckgitter aufgezeigt. Schließlich soll in Kap. 4.5 noch der Einfluss des Mehrgitterverfahrens auf die vorliegende Mehrphasen–Mehrkomponenten–Formulierung mit Phasenwechsel untersucht werden.

Jede Anwendung eines neuen numerischen Simulationsprogramms erfordert jedoch zunächst eine erfolgreiche Verifikation. Deshalb wird darauf zu Beginn dieses Kapitels eingegangen.

4.1 Verifikation

Die Verifikation eines numerischen Programmsystems erfolgt vorzugsweise durch Vergleich von Modellrechnungen mit analytischen Lösungen. Dabei geht es darum, die mathematische Lösung vorgegebener Gleichungen mit dem numerischen Modell zu reproduzieren. Ein Problem ergibt sich daraus, dass in der Literatur existierende analytische Lösungen in

der Regel auf einfache Fragestellungen beschränkt sind. Im vorliegenden Fall ist ein nichtisothermes Dreiphasen–Dreikomponenten–System zu verifizieren. Dazu wird nachfolgend zunächst die analytische Lösung eines nichtisothermen Wasser–Gas–Systems (Heatpipe–Effekt), bestehend aus den Komponenten Wasser und Luft, herangezogen. Damit kann durch Vergleich mit einer entsprechenden Berechnung mit MUFTE_UG eine teilweise Verifikation erreicht werden (z.B. Phasenübergänge im Wasser–Gas–System, Substitutionsalgorithmus der Primärvariablen, advektive und diffusive Flüsse). Der Einfluss der dabei außer Acht gelassenen NAPL–Phase bzw. der gesamten organischen Schadstoffkomponente muss anschließend noch identifiziert werden. Da für diesen Fall aber keine analytische Lösung bekannt ist, müssen als Ersatz Messdaten aus einem möglichst gut kontrollierten Experiment verwendet werden. Durch einen Vergleich der Messdaten mit Simulationsergebnissen kann eine Validierung des numerischen Modells erreicht werden. Es muss geprüft werden, ob das Modell in der Lage ist, die komplex zusammenwirkenden physikalischen Prozesse richtig wiederzugeben, sodass - vorausgesetzt alle Modellparameter seien bekannt - auch Simulationen zu Prognosezwecken durchgeführt werden könnten. Dabei ist zu beachten, dass im Experiment auftretende physikalische Vorgänge im konzeptionellen Modell (Kap. 2) des Programmsystems nicht beliebig detailgetreu nachgebildet worden sind (z.B. Upscaling von der Mikro- zur Makroskala, Verhalten des Kapillardrucks im Dreiphasensystem). Zudem können Korrelationen von Modellparametern die Zuverlässigkeit der berechneten Ergebnisse beeinträchtigen. In Kap. 4.2 wird darauf noch näher eingegangen.

4.1.1 Heatpipe–Effekt: Systembeschreibung und semi–analytische Lösung

Der Heatpipe–Effekt wird durch ein Wasser–Gas–System beschrieben, in welchem die Wärmeübertragungsmechanismen Konvektion, Konduktion und Diffusion sowie Kapillarkräfte die maßgebenden physikalischen Prozesse und Größen darstellen. Das System wird von Udell & Fitch (1985) [98] ausführlich beschrieben und wurde bereits von Emmert (1997) [32] und Bächle (1996) [7] zur Verifizierung ihres Zweiphasen–Zweikomponenten–Modells herangezogen.

Am rechten Ende einer horizontalen und mit Wasser teilgesättigten Säule (Abb. 4.1) wird ein zeitlich konstanter Wärmefluss ($q = 100$ W) zugeführt. Am linken Ende liegen konstante Werte (Dirichlet–Randbedingungen) für den Druck der Gasphase ($p_g = 101330$

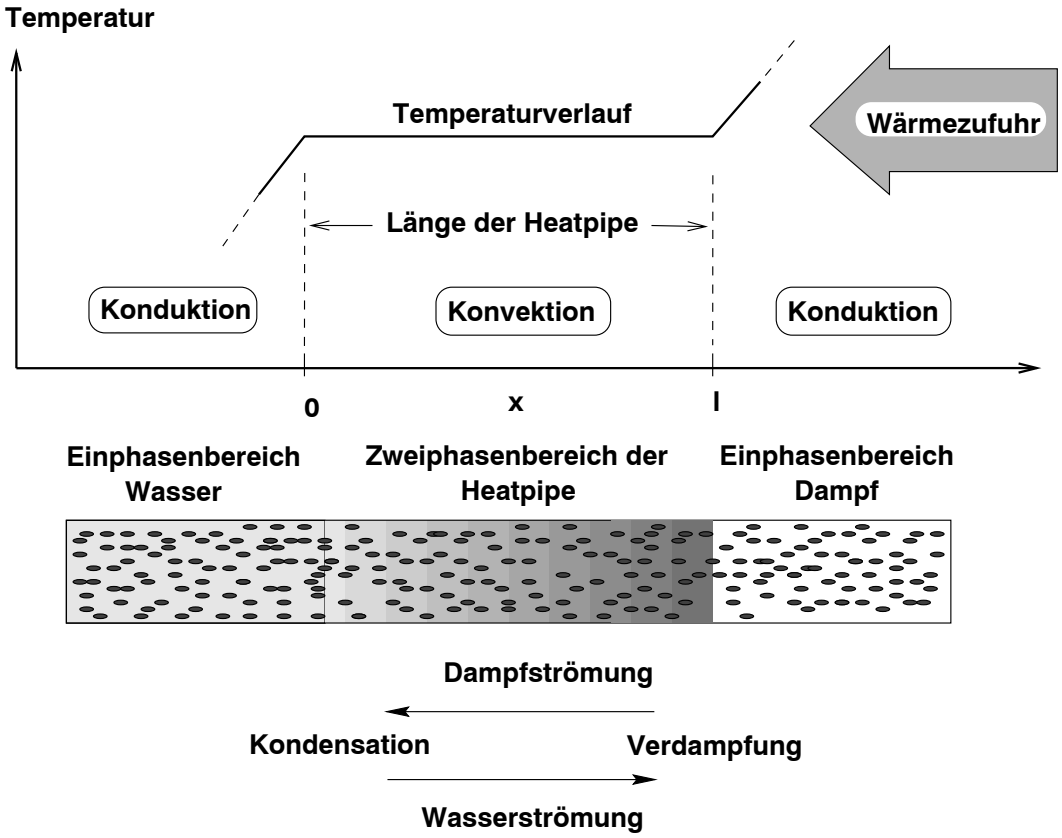

Abbildung 4.1: Der Heatpipe–Effekt: Schematische Darstellung

Pa), die effektive Wassersättigung ($S_{we} = 1.0$) und den Molenbruch von Luft in der Gasphase ($x_g^a = 0.71$) vor. Damit ist auch die Temperatur festgelegt zu $T = 68.6$ °C. Der Wärmefluss muss groß genug sein, um am beheizten Ende der Säule die Siedetemperatur von Wasser erreichen zu können. Der dadurch entstehende Dampf erzeugt einen Druckgradienten in der Gasphase von der Wärmequelle weg und strömt so in kühlere Bereiche, wo er auskondensiert und seine Verdampfungsenthalpie freigibt. Mit der Zeit entsteht dann ein sehr ungleichmäßiges Sättigungsprofil, welches einen Gradienten vom kalten zum beheizten Ende hin aufweist. Gekoppelt über die Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung, wird dadurch ein Druckgradient in der Wasserphase in derselben Richtung erzeugt. Damit sind die Druckgradienten der beiden Phasen entgegengesetzt gerichtet, und es stellt sich mit der Zeit eine stationäre Kreisströmung ein (Abb. 4.1). Am beheizten Ende verdampft das Wasser und es existiert nur noch die Gasphase (Dampf). Die Wärmeübertragung erfolgt in diesem Bereich durch Konduktion. Im Bereich der Heatpipe liegt ein Zweiphasensystem vor. Der Dampf fließt von der Wärmequelle weg und transportiert dabei seine Verdampfungsenthalpie mit sich, die er beim Kondensieren wieder freigibt. Gleichzeitig strömt das kondensierte Wasser infolge der Kapillarkräfte wieder in Richtung der Wärmequelle

zurück. Es stellt sich dabei ein sehr effizienter konvektiver Wärmeübertragungsmechanismus ein. Die im System vorhandene nicht kondensierbare Luft wird zusammen mit dem Dampf zum kühleren Ende der Säule hin transportiert (vgl. Abb. 4.2).

Udell & Fitch [98] leiteten vier gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung für Druck, Sättigung, Temperatur und Molenbruch in der Gasphase her. Diese können dann simultan numerisch integriert werden mittels eines Runge–Kutta–Verfahrens vierter Ordnung (z.B. Schwarz, 1997 [91]). Betrachtet wird dabei lediglich der Zweiphasen–Bereich der Heatpipe im stationären Zustand. Die Beschreibung des physikalischen Systems beruht dabei auf einigen vereinfachenden Annahmen:

- Änderungen der Dichte von Gas- und Wasserphase aufgrund von Änderungen des Drucks, der Temperatur und der Zusammensetzung werden vernachlässigt.
- Konstante Oberflächenspannung und Viskositäten der Fluide.
- Homogenes und inkompressibles poröses Medium.
- Die Dichte der Gasphase wird gegenüber der Dichte der Wasserphase vernachlässigt.
- Kapillardruck, Relative Permeabilitäten, Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums und Diffusionskoeffizienten sind nur Funktionen der Sättigung.

Nachfolgend werden die von Udell & Fitch hergeleiteten Differentialgleichungen angegeben. Anzumerken ist dabei, dass über die effektive Wassersättigung S_{we} integriert wird anstatt über die Raumkoordinate x. In Bereichen mit großen räumlichen Änderungen von S_{we} ist damit eine genauere und stabilere Lösung möglich. Über den Kapillardruck ist die effektive Sättigung mit der x–Koordinate gekoppelt und man kann mit Verwendung der Kettenregel schreiben:

$$\frac{\partial p_c}{\partial x} = \frac{\partial p_c}{\partial S_{we}} \frac{\partial S_{we}}{\partial x} \tag{4.1}$$

Dann ergeben sich die vier Differentialgleichungen zu:

$$\frac{\partial x}{\partial S_{we}} = \frac{-\frac{\partial p_c}{\partial S_{we}}}{\theta \omega \frac{1}{k_{rg}} \left(\frac{1}{1-x_g^a} + \frac{\nu_w}{\nu_g} \frac{k_{rg}}{k_{rw}} \right)} \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial p_g}{\partial S_{we}} = \frac{\frac{\partial p_c}{\partial S_{we}}}{1 + \frac{\nu_w}{\nu_g}\frac{k_{rg}}{k_{rw}}(1 - x_g^a)} \tag{4.3}$$

$$\frac{\partial x_g^a}{\partial S_{we}} = \frac{-\frac{\partial p_c}{\partial S_{we}}\frac{K}{\nu_g \varrho_g D_{pm}}\frac{x_g^a}{1-x_g^a}}{\frac{1}{k_{rg}}\left(\frac{1}{1-x_g^a} + \frac{\nu_w}{\nu_g}\frac{k_{rg}}{k_{rw}}\right)} \tag{4.4}$$

$$\frac{\partial T}{\partial S_{we}} = \frac{\frac{\partial p_c}{\partial S_{we}}\frac{(1-\theta)}{\theta}\frac{h_v^w}{\nu_g \lambda_{pm}}K}{\frac{1}{k_{rg}}\left(\frac{1}{1-x_g^a} + \frac{\nu_w}{\nu_g}\frac{k_{rg}}{k_{rw}}\right)} \tag{4.5}$$

Dabei beschreibt θ das Verhältnis des konvektiven Energietransports zum Gesamtwärmefluss q:

$$\theta = 1 + \frac{\lambda_{pm}\frac{\partial T}{\partial x}}{q} \tag{4.6}$$

Mit Hilfe einiger algebraischer Umformungen kann θ auch explizit ausgedrückt werden durch

$$\theta = \frac{\delta}{\delta + \xi + \eta}\ , \tag{4.7}$$

wobei

$$\delta = \frac{\varrho_w h_v^{w2} K \alpha}{\lambda_{pm}\nu_g T}$$

$$\eta = \frac{K\,\varrho_w RT}{\varrho_g \nu_g D_{pm} M^w}\frac{x_g^a}{(1-x_g^a)}\left(\frac{p_g M^w}{\varrho_w RT} + \frac{1}{(1-x_g^a)}\right)$$

$$\xi = \frac{1}{k_{rg}}\left(1 + \frac{\varrho_w RT}{p_g M^w}\frac{1}{(1-x_g^a)}\right) + \frac{\nu_w}{\nu_g k_{rw}}$$

und

$$\alpha = 1 + \frac{(p_c - x_g^a p_g)}{h_v^w \varrho_w}$$

ω steht für

$$\omega = \frac{q\nu_g}{h_v^w K}\ .$$

Die Lösung des Gleichungssystems erfordert die Verwendung von Randbedingungen. Dafür wurden an der Stelle $x = 0$ die folgenden Werte gewählt:

$$S_{we} = 1 \quad p_g = 101300\ \text{Pa} \quad x_g^a = 0.71 \tag{4.8}$$

Mit diesen Randbedingungen ist auch die lokale Temperatur am Rand festgelegt. Sie ergibt sich explizit als Funktion von S_{we}, p_g und x_g^a mit Gl. (2.35) und (2.84) zu:

$$T = \frac{T_0 \left(1 + \frac{p_c - x_g^a p_g}{h_v^w \varrho_w}\right)}{1 - T_0 \frac{R}{h_v^w M^w} \ln\left(\frac{p_g(1-x_g^a)}{p_0}\right)} \tag{4.9}$$

Die semi–analytische Lösung von Udell & Fitch wurde hier leicht modifiziert. Statt der Annahme einer konstanten Viskosität für die Gasphase wurde der Einfluss der Zusammensetzung gemäß Gl. (2.23) berücksichtigt. Da dies nach Gl. (2.19) die Verwendung der Dichte der Gasphase erforderlich macht, wird auch diese konsequenterweise als nicht konstant betrachtet und gemäß Gl. (2.17) berechnet.

4.1.2 Heatpipe–Effekt: Numerische Simulation

Die numerische Simulation des Heatpipe–Effekts mit dem Programmsystem MUFTE_UG wurde ohne das auf S. 83 beschriebene Fully–Upwind–Verfahren durchgeführt. Stattdessen werden ober- und unterstromiger Knoten jeweils hälftig gewichtet. Zur Diskretisierung wurde die BOX–Methode verwendet, wobei dies bei den hier untersuchten eindimensionalen Prozessen keinen Unterschied zum CVFE–Verfahren ausmacht. Es wurden folgende Eingangsparameter für die Simulation verwendet (vgl. Udell & Fitch, 1985 [98]):

Permeabilität	: $K = 10^{-12}$ m^2
Porosität	: $\Phi = 0.4$
Residuale Sättigung des Wassers	: $S_{wr} = 0.15$
Wärmeleitfähigkeit der vollständig gesättigten Matrix	: $\lambda_{pm}^{S_w=1} = 1.13$ W/(m K) (vgl. Gl. 2.79)
Wärmeleitfähigkeit der vollständig trockenen Matrix	: $\lambda_{pm}^{S_w=0} = 0.582$ W/(m K) (vgl. Gl. 2.79)
Dichte der Matrix	: $\varrho_s = 2600$ kg/m^3
Spezifische Wärmekapazität der Matrix	: $c_s = 700$ J/(kg K)
Dichte von Wasser	: $\varrho_w = 958.4$ kg/m^3
Dynamische Viskosität von Wasser	: $\mu_w = 2.938 \cdot 10^{-4}$ Pa s
Dynamische Viskosität von Luft	: $\mu_g^a = 2.08 \cdot 10^{-5}$ Pa s
Dynamische Viskosität von Dampf	: $\mu_g^w = 1.20 \cdot 10^{-5}$ Pa s

Für die Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehung wurde eine Funktion nach Fatt & Klikoff (1959) [39] gewählt:

$$\begin{aligned} k_{rg} &= (1 - S_e)^3 \quad \text{für Dampf (Gasphase)} \\ k_{rw} &= S_e^3 \quad \text{für Wasser} \end{aligned} \tag{4.10}$$

Eine Funktion nach Leverett (1941) [74] wurde für die Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung herangezogen, welche sich im vorliegenden Fall auf den Kapillardruck zwischen der Gas- und der Wasserphase reduziert:

$$p_c = p_0 \cdot \gamma \cdot 1.417(1 - S_e) - 2.120(1 - S_e)^2 + 1.263(1 - S_e)^3 \tag{4.11}$$

Die Oberflächenspannung beträgt bei $T = 100.5$ °C gemäß Gl. (2.34) $\gamma = 0.05878$ Nm^{-1} und für den Skalierungsdruck p_0 gilt hier der Zusammenhang $p_0 = \sqrt{\phi/K}$. Der Tortuosität τ wird der konstante Wert 0.5 zugewiesen und die binäre Diffusionskonstante D_g^{aw} erhält den Wert $2.6 \cdot 10^{-6}$ m^2/s.

Die Ausdehnung des Modellgebiets in x–Richtung wurde zu 2.4 m gewählt. Für die Länge der Heatpipe im stationären Zustand spielt dies jedoch keine Rolle, solange das Modellgebiet groß genug ist. Die Diskretisierungsweite in x–Richtung betrug $\Delta x = 0.04$ m. Die Dirichlet–Randbedingungen am linken Ende der Säule wurden gemäß Gl. (4.8) übernommen. Am rechten Ende wurde der Wärmefluss mittels einer Neumann–Randbedingung ($q = -100$ J/s) vorgegeben. Die Anfangsbedingungen für die Primärvariablen wurden gewählt zu $p_g = 101330$ Pa, $S_w = 0.5$ und $T = 70$ °C.

In den Abb. 4.2, 4.3 und 4.4 werden die Ergebnisse der numerischen Simulation mit der semi–analytischen Lösung verglichen. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen sehr gut. Die Länge der Heatpipe ergibt sich jeweils zu ca. 2.0 m. Aufgrund des komplexen Zusammenwirkens der verschiedenen physikalischen Prozesse bei dieser Problemstellung kann deshalb festgestellt werden, dass die Verifikation des numerischen Modells für ein Gas–Wasser–System erfolgreich war. Das Modell konnte, ausgehend vom Anfangszustand, die Erhitzung am rechten Rand von 70 °C auf Siedetemperatur sowie die allmähliche Ausdehnung des Heatpipe–Bereichs bis hin zum Erreichen des stationären Endzustandes korrekt wiedergeben. Das Verschwinden der Wasserphase im Bereich der Wärmequelle

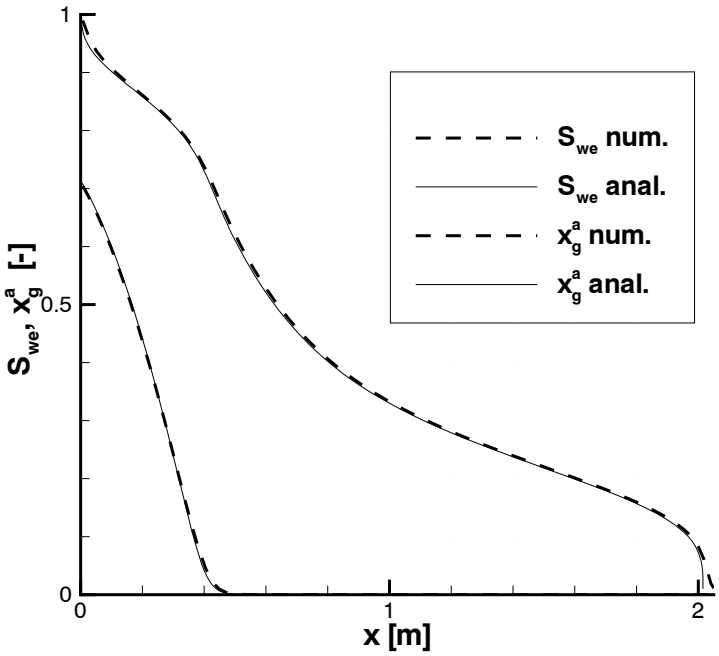

Abbildung 4.2: Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf von S_{we} und x_{ag}

und der damit verbundene Phasenwechsel mit Substitution der Primärvariablen (Kap. 3.2) wurden vom Modell gut erfasst.

Abb. 4.2 zeigt, dass sich der Einfluss der Luft auf den Bereich $x < 0.5$ m beschränkt. Dort nimmt auch der Anteil, den die Konduktion zum gesamten Wärmetransport beiträgt, stark zu. Der gesamte Wärmefluss ist im stationären Zustand aufgrund der Kontinuitätsbedingung entlang der Heatpipe konstant. Man erkennt auch am Temperaturverlauf in Abb. 4.3, dass für $x < 0.5$ m der Temperaturgradient sehr groß ist, während er für $x > 0.5$ m praktisch verschwindet. Die vorhandene Luft behindert den konvektiven Energietransport, da sie nicht kondensierbar ist; deshalb kann in diesem Bereich weniger Verdampfungsenthalpie freigesetzt werden, und der Wärmefluss muss verstärkt durch Konduktion infolge des Temperaturgradienten erfolgen. Abb. 4.4 zeigt sehr schön die einander entgegen gerichteten Gradienten in den Druckverläufen beider Phasen.

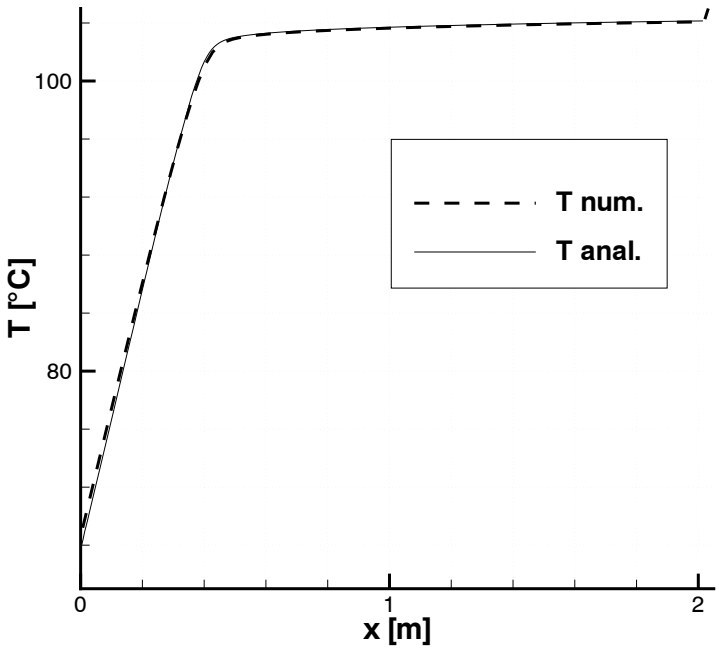

Abbildung 4.3: Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf der Temperatur T

4.2 1D–Säulenexperiment

Um die Zuverlässigkeit eines numerischen Modells zu untersuchen, muss überprüft werden, ob es in der Lage ist, praxisnahe Problemstellungen wiederzugeben (Validierung). Geeignet sind dafür Laborexperimente, die unter möglichst kontrollierten Bedingungen durchgeführt worden sind. Die in Kap. 1.1.2 bereits angesprochenen Experimente innerhalb der Forschungseinrichtung *VEGAS* sind ein wichtiges Hilfsmittel für die Validierung und für die Prozessidentifikation mit Hilfe numerischer Simulationen (z.B. Helmig et al., 1998 [56]).

Dieses Kapitel befasst sich mit einem solchen Experiment. Es wurde dabei am Kopf einer vertikalen, sandgefüllten und mit NAPL kontaminierten Säule (Abb. 4.5) Dampf injiziert. An verschiedenen Stellen innerhalb der Säule wurden Temperaturmessungen vorgenommen, um das Fortschreiten der Dampf- bzw. Kondensationsfront sowie die Verdrängung und Verdampfung des Schadstoffs zu kontrollieren. Der Verlauf der Temperatur an den Messpunkten weist dabei vier charakteristische Segmente auf (siehe Abb. 1.4). Nachfolgend wird in Kap. 4.2.1 zunächst das Experiment genauer beschrieben. In Kap. 4.2.2 wird die numerische Simulation des Experiments mit MUFTE_UG erläutert, wobei einige Ein-

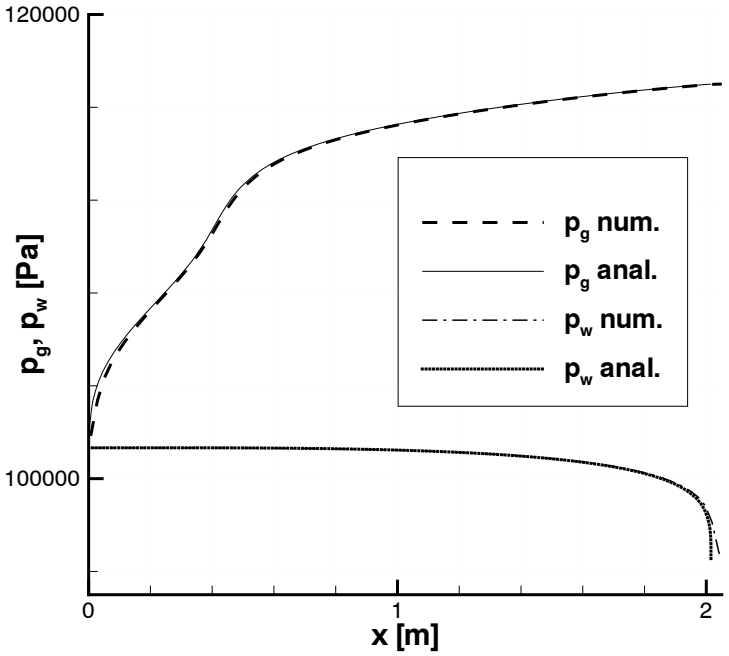

Abbildung 4.4: Vergleich von analytischem und numerischem Verlauf von p_g und p_w

gangsparameter für das numerische Modell aus früheren Simulationen von Experimenten ohne Schadstoff übernommen wurden. Um fehlende Modellparameter durch Inverse Modellierung besser bestimmen zu können, wurde das Programmsystem iTOUGH2 (Finsterle, 1999 [43], [41], [42]) zur Hilfe genommen (Kap. 4.2.3).

4.2.1 Aufbau und Durchführung des Experiments

Das hier beschriebene Experiment ist Teil einer von Betz (1997) [17] durchgeführten Versuchsreihe mit unterschiedlichen Schadstoffen und Sandfüllungen. Abb. 4.5 zeigt links schematisch den Versuchsaufbau. Den zentralen Teil der experimentellen Konfiguration nimmt die mit kontaminiertem Sand gefüllte Glassäule (30 cm Länge / 10 cm Durchmesser) ein. Darin wurde versucht, eine möglichst eindimensionale Strömung zu erzeugen. Um die Energieverluste zu minimieren, wurde die Säule thermisch isoliert. Aus einem Dampferzeuger strömte der Dampf in den Kopf der Glassäule, von wo aus er sich dann unter Ausbildung einer stabilen und scharfen Front durch die Säule ausbreitete. Rechts in der Abbildung erkennt man auf zwei vor bzw. während eines Visualisierungsexperiments gemachten Fotos, wie sich zum einen der Schadstoff an der Dampffront anreichert (in-

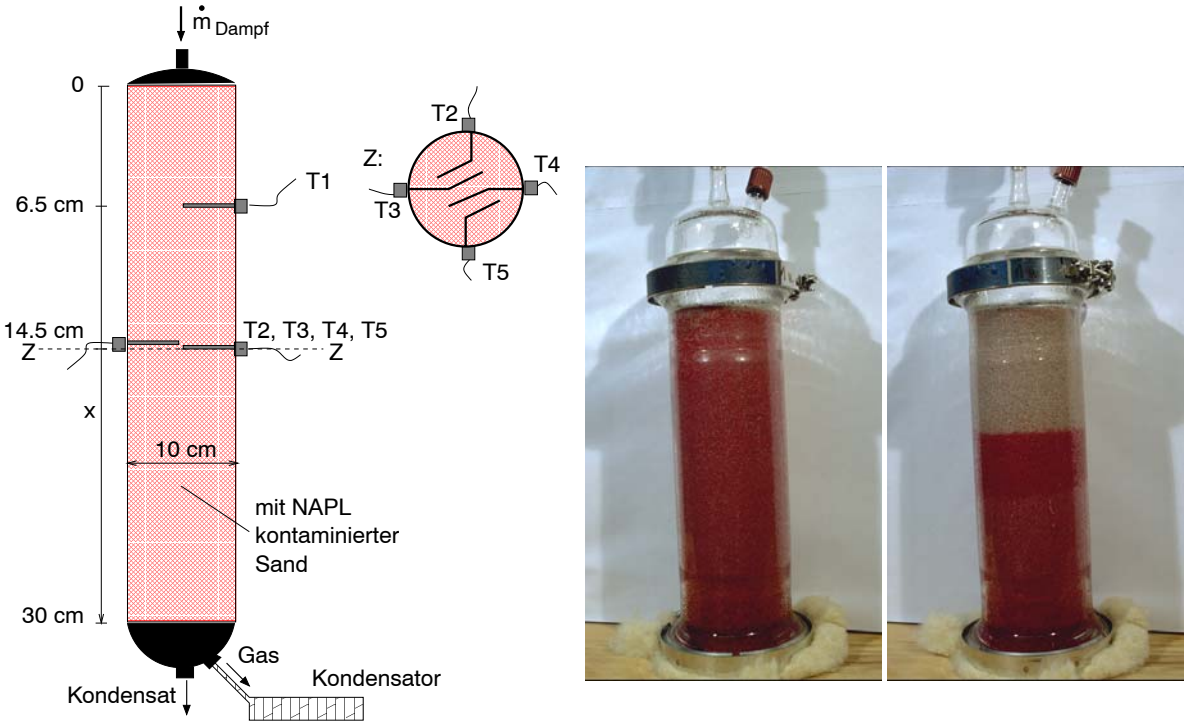

Abbildung 4.5: Konfiguration des Säulenexperiments

tensivere Rotfärbung) und sich andererseits dahinter der bereits sanierte Bereich deutlich abhebt. Nach dem Durchbruch der Dampffront am Fuß der Säule wurde die flüssige von der gasförmigen Phase getrennt. Die Gasphase durchlief einen Kondensator. Das dabei entstandene Kondensat aus NAPL und Wasser wurde ebenso wie die direkt ausfließende Flüssigphase in einem Flüssigphasensammler getrennt.

Im vorliegenden Fall wurde als Schadstoff m-Xylol (C_8H_{10}) verwendet (vgl. Tab. 2.2 bzw. Abb. 1.2). Die Sandfüllung wurde in luftgetrocknetem Zustand bei Raumtemperatur in die Säule eingebracht, so dass von einer anfänglichen Wassersättigung von unter 1% ausgegangen werden kann. Dann wurde die Säule mit Xylol eingestaut und vollgesättigt. Anschließend konnte Xylol während eines mehrstündigen Drainagevorgangs am Fuß der Säule ausfließen, so dass das verbliebene Xylol annähernd in residualer Sättigung vorlag. Die Masse von Xylol in der Säule wurde bestimmt, indem deren Gewicht vor Beginn der Dampfinjektion (ca. 3 Tage nach Beginn der Drainage) mit dem Gewicht der voll Xylol–gesättigten Säule verglichen wurde. Daraus wurde eine Masse von 315 g errechnet, die durch die Dampfinjektion entfernt werden musste. Aus der Dichte der Sandkörner, dem Volumen der Säule und der Gesamtmasse der Sandfüllung konnte die Porosität zu 46% bestimmt werden. Am Säulenkopf wurde dann mit einer durchschnittlichen Rate von

$q_{st} = 0.21$ kg/h Dampf injiziert. Fluktuationen der Dampfrate ergaben eine Standardabweichung des Mittelwerts der Injektionsrate von $\sigma = 0.04$. Die Enthalpie des eingebrachten Dampfs wird angenommen zu ca. 2590 kJ/kg, was einem Massenanteil von 4% Kondensat im Dampf entspricht. Am unteren Rand der Säule, an dem die austretenden Fluidphasen getrennt wurden, herrschte Umgebungsdruck (ca. 1 bar).

Sobald Dampf mit der kühlen Kornmatrix in Kontakt kommt, gibt er seine Verdampfungsenthalpie an die Umgebung ab. Der Dampf kondensiert, während gleichzeitig die Temperatur des porösen Mediums ansteigt. Durch das konstante Nachströmen von Dampf stellt sich eine stabile Kondensationsfront ein, die, angetrieben von dem aufgebrachten Druckgradienten, durch die Säule fortschreitet. Die Stabilität der Front senkrecht zur Dampfströmungsrichtung ist eine Folge konduktiver Wärmeflüsse, die ein durch kleinskalige Heterogenitäten im Sand bedingtes eventuelles lokales "Ausbrechen" oder "Fingering" der Front sehr schnell wieder ausgleichen. An den Messfühlern stellt sich der bereits angesprochene charakteristische Verlauf (vgl. S. 10) ein. Nach dem Passieren der Dampffront am Messfühler und dem damit verbundenen Temperaturanstieg bleibt die Temperatur solange konstant, bis kein flüssiges Xylol mehr als separate Phase vorliegt. Diese Plateautemperatur ist gleich der Siedetemperatur des Xylol–Wasser–Gemischs (vgl. Kap. 2.1.7). Verdampfendes Xylol wird mit der strömenden Gasphase (Dampf) in Richtung der Kondensationsfront transportiert. Dort bewirkt das wieder kondensierte Xylol einen Anstieg der Sättigung von flüssiger Xylol–Phase. Eine dadurch erhöhte effektive Durchlässigkeit für Xylol ermöglicht es, dass Xylol verstärkt durch Druckgradienten und Gravitation verdrängt werden kann. Dies wiederum reduziert die Menge des Xylols, welches hinter der Dampf-/Kondensationsfront (erneut) verdampft werden muss. Die Länge des Temperaturplateaus an einem Messfühler hängt also sowohl von der absoluten Durchlässigkeit des Sandes wie auch vom Verlauf der Relativen Permeabilität der Xylol–Phase ab. Sobald alles Xylol in separater Phase entfernt ist, kann die Temperatur am Sensor auf die Siedetemperatur von reinem Wasser ansteigen.

Abb. 4.6 zeigt die Verläufe der Temperatur an den Messfühlern (Sensoren). 6.5 cm vom Säulenkopf entfernt war Sensor T1 (nachfolgend als T_{ob} bezeichnet) platziert, bei 14.5 cm waren die Sensoren T2, T3, T4 und T5 in der in Abb. 4.5 dargestellten Anordnung angebracht. Letztere werden zusammengefasst zu T_{mi}. Das Plateau von Sensor 1 war - wie auch erwartet - signifikant kürzer als die Plateaus der weiter unten in der Säule angebrachten Sensoren. Die Steigung des Temperatursignals am Sensor 1 wies zudem eine geringere Steigung auf als das der Sensoren 2 bis 5. Eine plausible Erklärung dafür kann

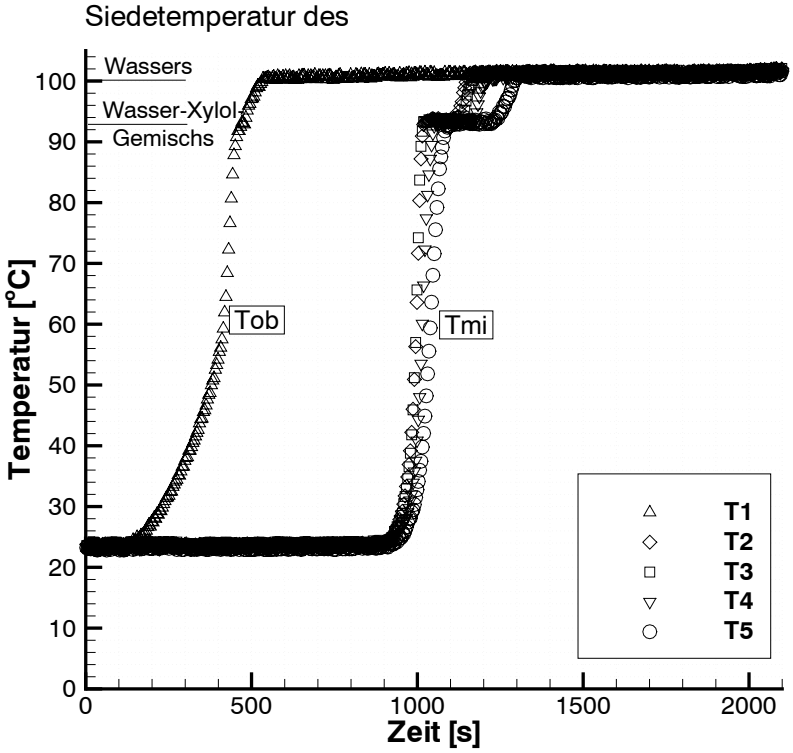

Abbildung 4.6: Gemessene Temperaturverläufe an den Messfühlern in der Säule

eine Betrachtung der Versuchsanordnung ergeben. Zu Beginn der Dampfinjektion war die Versuchsapparatur nicht vollständig auf Betriebstemperatur, d.h. ein Teil der eingebrachten thermischen Energie wurde verbraucht, um die Dampfzuleitung und den Kopf der Glassäule auf die Temperatur des Dampfs aufzuheizen. Während dieser Zeit konnte deshalb nur ein Teil der Energie in die Sandfüllung hineintransportiert werden. Ein weiterer denkbarer Nebeneffekt ist der, dass zu Beginn im Säulenkopf verstärkt Kondensat gebildet wurde, welches dann der Dampffront voraus nach unten strömte. Da keine Sättigungen im Experiment gemessen wurden, können jedoch keine zuverlässigen Aussagen über die Ursachen des Abweichens vom idealen und erwarteten Verhalten der Temperatursignale getroffen werden. Beim Betrachten der leichten zeitlichen Verschiebung des Dampfdruchbruchs an den Sensoren 2, 3, 4 und 5, wird die Vermutung verstärkt, dass das Fortschreiten der Dampffront nicht ideal gleichmäßig erfolgte, sondern durch kleinskalige Heterogenitäten leicht gestört wurde. Dennoch zeigen diese auf derselben Höhe angebrachten Sensoren eine gute Übereinstimmung bezüglich der Länge des Temperaturplateaus.

4.2.2 Simulation des Experiments mit MUFTE_UG

Die Simulation von kontrolliert durchgeführten Laborexperimenten stellt einen wichtigen Schritt bei der Entwicklung eines numerischen Programmsystems dar. Die damit verfolgte Validierung des Modells durch den Vergleich mit Experimenten ist von großer Bedeutung, um die Aussagekraft von Modellrechnungen für praxisnahe Probleme in natürlichen Systemen bewerten sowie den Einfluss von Ungenauigkeiten der Modellparameter abschätzen zu können.

Daten der Sandfüllung:
Ergänzend zu den bereits zuvor genannten Messungen wurden in früheren Experimenten ohne Schadstoff mit derselben Sandfüllung von Färber (1997) [35] die Wärmekapazität c_s und die Dichte ϱ_s gemessen, ebenso die Durchlässigkeit K des Sandes (siehe Tab. 4.1).

Tabelle 4.1: Modellparameter zur Beschreibung der Eigenschaften des Korngerüsts

Parameter		
Permeabilität	K	$1.4 \cdot 10^{-11}$ m^2
Sandkorndichte	ϱ_s	2650 kg/m^3
Spezifische Wärmekapazität des Sandes	$c_{s,Sand}$	840 J/(kg K)
Spezifische Wärmekapazität von Glas	$c_{s,Glas}$	775 J/(kg K)
Porosität	ϕ	0.46
Wärmeleitfähigkeit d. trockenen porösen Mediums	$\lambda_{Sand}^{S_g=1}$	0.35 J/(m s K)
Wärmeleitfähigkeit d. wassergesätt. porösen Mediums	$\lambda_{Sand}^{S_w=1}$	1.60 J/(m s K)

Konstitutive Beziehungen:
Zur Beschreibung der Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung wurde in Kap. 2.3.1 der Ansatz nach Parker & Lenhard (1987) [81] vorgestellt. Dieser basiert auf einer Parametrisierung nach van Genuchten (1980) [100], so dass als Eingangsgrößen für die numerische Berechnung die Fitting–Parameter α und n bestimmt werden mussten. Da für den vorliegenden Versuch keine experimentelle Bestimmung der Kapillardruck–Sättigungs–Beziehung vorlag, wurden diese Parameter aus früheren Simulationen der Experimente von Färber (Emmert, 1997 [32]; Helmig et al., 1998 [56]) übernommen. Dabei ergaben sich durch Fitting der Parametrisierung $\alpha = 0.0005$ Pa^{-1} und $n = 4.0$. Die Skalierungsparameter β_{nw} und β_{gn} ergeben sich nach Gl. (2.60) und (2.61) zu 1.83 bzw. 2.20 . Die Temperaturabhängigkeit des Kapillardrucks wurde mit Hilfe des durch Gl. (2.52) gegebenen einfachen Ansatzes berücksichtigt, wobei für β_t der Wert 420 K gewählt wurde.

Die Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehung im Dreiphasensystem wurde in Kap. 2.3.2 erläutert. Für den dort beschriebenen Ansatz nach Parker et al. (1987) [82] wird ebenso der Parameter n benötigt. Die residualen Sättigungen der Phasen mussten sinnvoll geschätzt werden, da keine direkten Messdaten zur Verfügung standen. Die Residualsättigung der flüssigen Phasen wurde hier zu 12% und für die Gasphase zu 0 angenommen.

Diskretisierung, Anfangs- und Randbedingungen:
Zur Simulation wurde die BOX–Diskretisierungsmethode verwendet. Da dreidimensionale Effekte und Wärmeverluste bei der Simulation als vernachlässigbar angenommen wurden, wurde die Säule eindimensional durch 30 Elemente der Länge $\Delta x = 1$ cm approximiert. Die Wärmekapazitäten von Kopf, Fuß und Wand der Glassäule wurden durch Zuweisung einer erhöhten effektiven Wärmekapazität c_{eff} für die Elemente berücksichtigt:

$$c_{eff} = c_{s,Sand} + \frac{m_{Glas}\, c_{s,Glas}}{m_{Sand}} \tag{4.12}$$

Als Anfangsbedingungen wurden für die Wassersättigung $S_w = 0.005$, für die Temperatur $T = 23°C$ und für den Druck der Gasphase $p_g = 101300$ Pa (Atmosphärendruck) gewählt. Die Anfangsbedingung für die NAPL–Sättigung wurde so konstruiert, dass sich die im Experiment gemessene Xylol–Masse entsprechend dem Profil der Kapillardruck–Sättigungs–Kurve auf die Säule verteilt mit einer maximalen NAPL–Sättigung am Fuß der Säule von 99%.
Die Randbedingungen am Kopf der Säule waren festgelegt durch den Massenfluss des Dampfs $q_{st} = 0.21 kg/h$ verbunden mit einem entsprechenden Enthalpiefluss. Am unteren Rand konnten die Fluidphasen bei Umgebungsdruck entweichen. Dies bedeutet, dass sich die Bedingungen am Säulenfuß mit der Dauer des Experiments veränderten. Die Gasphase in der Säule wurde verdrängt, so dass unmittelbar nach Beginn der Dampfinjektion die NAPL-Sättigung am unteren Rand um soviel kleiner werden musste, dass das Gas passieren und entweichen konnte. Des Weiteren stieg nach dem Durchbruch der Dampffront auch die Wassersättigung am unteren Rand an. Die Schwierigkeit beim Modellieren besteht nun darin, dass dieser Rand weder durch Dirchlet- noch durch Neumann–Randbedingungen im Modell wiedergegeben werden kann. Es wurde deshalb eine Hilfskonstruktion gewählt. Am unteren Rand wurde quasi die Umgebung der Säule mitmodelliert. Dies kann durch eine Verlängerung des Modellgebiets (hier: 1.2 m anstatt 0.3 m) erreicht werden, wobei dem zusätzlichen Gebiet hohe Speichereigenschaften und eine sehr geringe Durchlässigkeit zugewiesen werden. Dies soll gewährleisten, dass der eigentlich zu modellierende Rand

des Modellgebiets (Säulenfuß) von Dirichlet–Randbedingungen unbeeinflusst bleibt. Diese werden dann am Rand des verlängerten Modellgebiets festgelegt, wobei im vorliegenden Fall die gleichen Werte wie für die Anfangsbedingungen gewählt wurden.

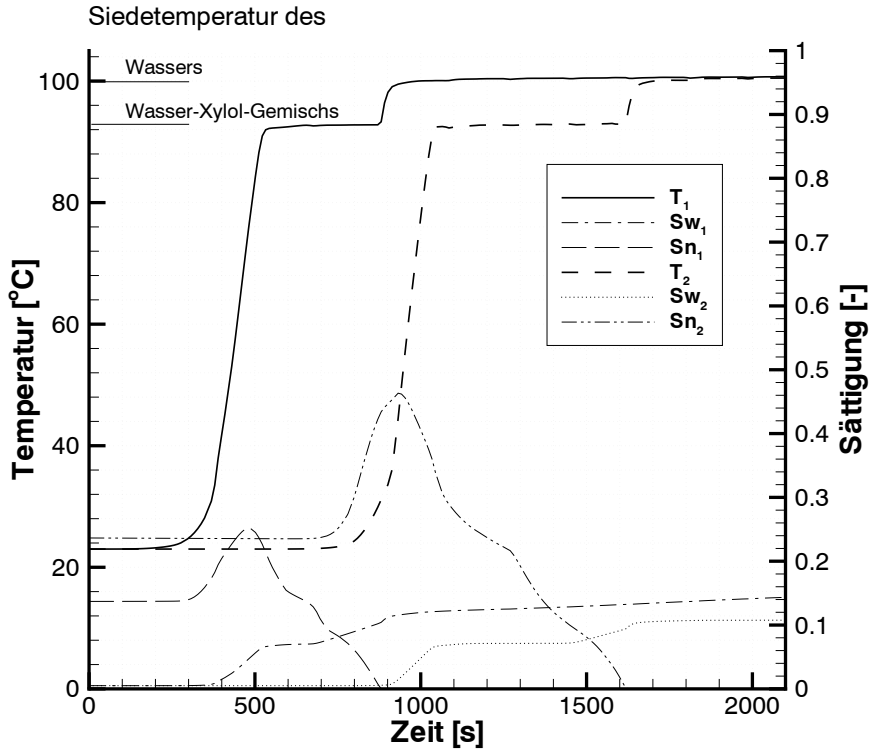

Abbildung 4.7: Temperatur- und Sättigunsverläufe der numerischen Simulation bei $x = 6.5$ cm (T_{ob}) und $x = 14.5$ cm (T_{mi}).

Abb. 4.7 zeigt die aus der numerischen Simulation erhaltenen Verläufe der Temperatur T_{ob} und T_{mi}. Zusätzlich sind hier auch die im Experiment nicht gemessenen Verläufe von Wasser- und NAPL–Sättigung aufgetragen. Beim Vergleich mit den gemessenen Temperaturkurven in Abb. 4.6 erkennt man, dass das Fortschreiten der Dampffront vom Modell gut wiedergegeben wurde. Der Zeitpunkt des Temperaturanstiegs durch die ankommende Dampffront stimmt in Experiment und Simulation gut überein. Die Steilheit des Anstiegs am Sensor ist jedoch im Experiment größer als vom Modell berechnet. Dies kann auf numerische Diffusion zurückgeführt werden, die umso stärker ins Gewicht fällt, je größer die Diskretisierungsweite Δx ist. Daraus lässt sich die Erkenntnis ableiten, dass beim Simulieren von Prozessen mit steilen Fronten - nur bedingt durch die räumliche Diskretisierung - Effekte hervorgerufen werden, die physikalischen Diffusionsvorgängen entsprechen. Zum Beispiel könnte ein weniger steiler Temperaturanstieg am Sensor bei ansonsten gleichen

Bedingungen auch aus einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit resultieren, wobei die Wärmeleitung ein Vorgang mit diffusivem Charakter ist (siehe Kap. 2.4.2).
Die berechnete Siedetemperatur des Xylol–Wasser–Gemischs (Plateautemperatur) stimmt sehr gut mit der experimentell gemessenen überein. Da der Wert der Siedetemperatur eines NAPL–Wasser–Gemischs auch analytisch berechnet werden kann (siehe Tab. 2.3), ist die Verifikation des numerischen Modells damit um einen Teilaspekt erweitert. Es fällt allerdings auf, dass die Länge des Temperaturplateaus auf dem Siedepunkt des Gemischs in der numerischen Simulation signifikant überschätzt wurde. Die Länge dieses Plateaus hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. Beispielsweise führt eine höhere Dampfinjektionsrate auch zu einer höheren Verdampfungsrate des flüssigen Xylols und damit zu einem verkürzten Temperaturplateau. Ein ähnlicher Effekt kann durch eine verbesserte Dampfqualität erreicht werden, d.h. durch eine höhere spezifische Enthalpie bzw. einen geringeren Kondensatanteil des eingebrachten Dampfs. Des Weiteren spielt für die Plateaulänge die effektive Permeabilität eine Rolle, welche sich aus der Interaktion von Fluidphasen und Korngerüst (Porenraum) ergibt (absolute Permeabilität des porösen Mediums × Relative Permeabilität der strömenden Phase). Besonders die Beschreibung dieser im Dreiphasensystem sehr komplexen Interaktion stellt eine schwer quantifizierbare Fehlerquelle für eine numerische Simulation dar. Es muss in die Betrachtung auch die Möglichkeit mit einbezogen werden, dass das der Simulation zu Grunde liegende konzeptionelle Modell Unzulänglichkeiten bezüglich der Modellannahmen aufweisen kann.

Um diese Unzulänglichkeiten im konzeptionellen Modell identifizieren zu können, stellt die Technik der Inversen Modellierung ein wertvolles Werkzeug dar. Wesentliche Ziele bei der Verwendung inverser Simulationsprogramme sind zum einen die Bestimmung von Modellparametern zur Reproduktion experimentell gewonnener Daten; andererseits können damit auch Sensitivitäts- und Fehleranalysen durchgeführt werden, sodass systematische Fehler im konzeptionellen Modell (z.B. durch Nichtberücksichtigung wichtiger physikalischer Prozesse) oder auch Überparametrisierungen (führen zu starken Korrelationen von Modellparametern) erkannt werden können.

4.2.3 Parameterbestimmung und Sensitivitätsanalyse

4.2.3.1 Theorie der Inversen Modellierung

In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten Aspekte der Inversen Modellierung angesprochen werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es aber nicht möglich, Details zu vertiefen. Dafür sei nochmals auf Finsterle (1999) [43] [41] [42] verwiesen.

Gängige Praxis bei der Simulation von Strömungsvorgängen ist es, problemspezifische Parameterwerte zusammen mit geeigneten Rand- und Anfangsbedingungen in ein numerisches Modell einzugeben, um damit einen Systemzustand zu einem späteren Zeitpunkt zu berechnen (z.B. Druck, Temperatur, Sättigungsverteilung, Phasenzustand). Die Eingangsparameter stehen dabei beispielsweise für hydrogeologische oder thermophysikalische Eigenschaften. Man bezeichnet diese Art der numerischen Simulation auch als *Direkte Modellierung*. Die *Inverse Modellierung* zeichnet sich dadurch aus, dass Beobachtungs- oder Messwerte an diskreten Punkten in Raum und Zeit benutzt werden, um Modellparameter (Eingangsgrößen des Direkten Modells) zu schätzen. Zentraler Bestandteil der Inversen Modellierung ist ein möglichst gutes Simulationsprogramm für die Lösung des *Direkten Problems*. Dabei ist von großer Bedeutung, dass das dafür verwendete konzeptionelle Modell die zu simulierenden Prozesse korrekt beschreibt. Ein Fehler im konzeptionellen Modell kann bei der Inversen Modellierung zu systematischen Fehlern von geschätzten Parametern führen, die in der Regel größer sind als die Unsicherheiten infolge von zufällig verteilten Messfehlern (Finsterle & Najita, 1998 [44]).

Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Formulierung einer *Zielfunktion* S, welche ein Maß für die Abweichungen (Residuen) zwischen beobachtetem und berechnetem Systemzustand ist. Die Auswahl der Zielfunktion basierend auf einer *Maximum–Likelihood–Schätzung* führt bei normalverteilten Messfehlern zur Methode der kleinsten Fehlerquadrate (z.B. Finsterle, 1993 [40]; Carrera & Neuman, 1986 [24]):

$$S = \mathbf{r}^T \mathbf{C}_{zz}^{-1} \mathbf{r} \tag{4.13}$$

$\mathbf{r}$ ist ein Vektor der Länge m, der die Residuen enthält, d.h. die Differenz zwischen beobachtetem (z_i^*) und berechnetem (z_i) Systemzustand im n-dimensionalen Parameterraum $\mathbf{p}$ am Kalibrierungspunkt i:

$$r_i = z_i^* - z_i(\mathbf{p}) \qquad i = 1, \ldots, m \tag{4.14}$$

$\mathbf{C}_{zz}$ steht in Gl. (4.13) für die Kovarianzmatrix der Beobachtungen des Systemzustands. Dabei ist das i-te Diagonalelement die Varianz $\sigma_{z,i}^2$, welche den Messfehler der Beobachtung z_i wiedergibt. $\sigma_{z,i}^2$ wird verwendet, um Messdaten von unterschiedlicher Qualität zu gewichten und um die Daten verschiedener Beobachtungen zu skalieren, so dass die Zielfunktion dimensionslos wird.

Um mit einer möglichst großen Wahrscheinlichkeit mit dem numerischen Modell den beobachteten Systemzustand wiederzugeben, muss die Zielfunktion minimiert werden. Aufgrund von Nichtlinearitäten in $z_i(\mathbf{p})$ (z.B. aus den Kapillardruck–Sättigungs- oder Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehungen) ist dafür ein iteratives Vorgehen erforderlich. Minimierungsalgorithmen, die auf der Berechnung des Gradienten der Zielfunktion basieren, reduzieren die Zielfunktion durch iterative Berechnung des Parametervektors $\mathbf{p}$ entsprechend der Sensitivität von z_i gegenüber p_j. Die Methode nach Levenberg–Marquardt liefert in der Regel gute Ergebnisse für stark nichtlineare Minimierungsprobleme.

Ein Vorteil der Inversen Modellierung ist, dass am Ende eine ausführliche Analyse der Residuen sowie der geschätzten Parameter durchgeführt werden kann. Solche Analysen geben Aufschluss über Schätzunsicherheiten, das konzeptionelle Modell, die Datenqualität sowie das relative Gewicht einzelner Messpunkte und Parameter. Eine wertvolle Größe ist dabei die empirische Varianz

$$s_0^2 = \frac{\mathbf{r}^T {\mathbf{C}_{zz}}^{-1} \mathbf{r}}{m - n} \,, \tag{4.15}$$

die als ein Maß für die Gesamtübereinstimmung zwischen Modell und Messung betrachtet werden kann. Ein linearer Näherungsansatz der Kovarianzmatrix des mit den geschätzten Parametern berechneten Systemzustandes ist gegeben durch

$$\mathbf{C}_{pp} = s_0^2 \cdot \left(\mathbf{J}^T {\mathbf{C}_{zz}}^{-1} \mathbf{J} \right)^{-1} \tag{4.16}$$

mit $\mathbf{J}$ als der *Jacobi*- oder Sensitivitätsmatrix, wobei die Elemente von $\mathbf{J}$ den partiellen Ableitungen der berechneten Systemzustände z_i nach den jeweiligen zu schätzenden Parametern p_j entsprechen. $\mathbf{C}_{pp}$ liefert zum einen Informationen über eventuelle große

Schätzunsicherheiten infolge zu geringer Sensitivität der Messdaten, zum anderen stellt die Kovarianzmatrix Korrelationen zwischen den einzelnen Parametern dar, welche eine unabhängige Bestimmung bestimmter Eigenschaften verhindern. Korrelationen entstehen, wenn der Einfluss von Änderungen von Parametern auf das Systemverhalten sich durch Änderungen anderer Parameter ausgleichen lässt. Man spricht von negativer Korrelation zweier Parameter, wenn sich ein ähnlicher Systemzustand durch gleichzeitiges Vergrößern des einen Parameters und Verringern des anderen Parameters ergibt. Der Korrelationskoeffizient ist gegeben durch:

$$r_{ij} = \frac{c_{ij}}{\sqrt{\sigma_{ii}^2 \cdot \sigma_{jj}^2}} \tag{4.17}$$

Hier sind c_{ij} die Kovarianzen, d.h. diejenigen Elemente von $\mathbf{C}_{pp}$ außerhalb der Diagonalen. Der Korrelationskoeffizient nimmt Werte an zwischen -1 und 1, wobei die statistische Korrelation zwischen den Parametern i und j umso größer ist, je größer der Betrag von r_{ij}. Korrelationen zwischen zwei Parametern sind jedoch keine konstanten Größen, sondern sie sind abhängig von den zur Verfügung stehenden Messdaten sowie von der Auswahl aller gleichzeitig geschätzten Parameter (indirekte Korrelation). Das Auftreten großer Korrelationen ist aber in jedem Fall ein Hinweis darauf, dass Unsicherheiten von Parametern auf andere korrelierende Parameter übertragen werden. Dies wird durch die Diagonaleinträge von $\mathbf{C}_{pp}$, die Varianzen der marginalen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, ausgedrückt. Sie sind zu unterscheiden von den konditionalen Standardabweichungen σ_{ii}^*, welche die Unsicherheit eines Parameters ausdrücken unter der Annahme, dass alle anderen unkorreliert bzw. exakt bekannt sind. Der Quotient

$$\chi_i = \frac{\sigma_{ii}^*}{\sigma_{ii}} \tag{4.18}$$

ist deshalb ein Maß dafür, wie unabhängig ein Parameter i geschätzt werden konnte. Kleine Werte von χ_i zeigen, dass die Unsicherheit σ_{ii} eines Parameters durch Verringerung seiner Korrelation mit anderen Parametern reduziert werden könnte. Dies könnte z.B. bedeuten, dass für die vorhandenen Messdaten eine zu große Auswahl von zu schätzenden Parametern getroffen wurde (Überparametrisierung).

4.2.3.2 Formulierung des inversen Problems

Zur Lösung des direkten Problems in iTOUGH2 wurde das Modul T2VOC (Falta et al., 1995 [33]) des numerischen Simulationsprogramms TOUGH2 (Pruess, 1991 [85]) verwendet. Die Säule wurde in 30 1D–Elemente unterteilt, denen jeweils ein Volumen von $7.85 \cdot 10^{-5}$ m^3 zugewiesen wurde. Die Eingangsparameter zur Beschreibung der Eigenschaften des porösen Mediums entsprechen Tab. 4.1.

Nachfolgend werden verschiedene Fälle der inversen Problemstellung beschrieben. Teilweise wurden dabei auch Wärmeverluste aus der Säule mit in Betracht gezogen. In diesen Fällen wurde die Säule durch ein radialsymmetrisches Netz aus 30 vertikalen Schichten diskretisiert, von denen jede aus 3 Ringen - für das poröse Medium, die Glaswand der Säule und die Umgebungsluft - bestand. Dem Block, der die Umgebungsluft repräsentierte, wurde ein sehr großes Volumen zugewiesen, um konstante Randbedingungen (Dirichlet) für Temperatur und Druck zu gewährleisten. Es wurde vereinfachend angenommen, dass den Gitterblöcken der Glaswand und der Umgebungsluft dieselbe Wärmeleitfähigkeit zugewiesen werden kann (später als λ_{loss} bezeichnet), die dann als zu schätzender Parameter verwendet wird, um Wärmeverluste durch konduktiven Wärmefluss durch Glaswand und Isolierung zu berücksichtigen.

Um eine möglichst zuverlässige Schätzung von Modelleingangsparametern zu erhalten, müssen Messdaten von guter Qualität und Zuverlässigkeit vorliegen. Außerdem müssen die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen (z.B. Eindimensionalität, gering bzw. keine Wärmeverluste, homogene Sandmatrix) angemessen sein, um systematische Fehler der geschätzten Parameter zu vermeiden. Wie bereits in Kap. 4.2.1 dargestellt, unterscheidet sich die Messreihe am Sensor T1 signifikant von denen der anderen Sensoren bezüglich der Steilheit der Dampffront, wodurch die Zuverlässigkeit dieser Messung hinsichtlich der Modellannahmen zweifelhaft erscheint. Zudem ist die Messreihe am Sensor T1 die einzige an dieser Stelle der Säule, sodass hier keine weiteren Sensoren vorhanden sind, um die Messung von Sensor T1 zu stützen. Dagegen zeigen die vier Sensoren in der Mitte der Säule gut übereinstimmende Messreihen mit lediglich geringen Unterschieden in der Länge des Temperaturplateaus.

Als Messdaten für T_{mi} wurde willkürlich die Messreihe von Sensor T2 für die Segmente (i) und (ii) (vgl. Abb. 1.4) verwendet, da in diesem Zeitabschnitt alle Sensoren eine gute Übereinstimmung aufweisen. Die Länge des Temperaturplateaus (Segment iii) wurde gemittelt aus den Sensoren T2, T3, T4 und T5, so dass für $1090 < t < 1230$ Sekunden eine

Kombination dieser Sensoren als Messdaten verwendet wurde. Für Segment (iv) wurde wiederum nur Sensor T2 gewählt. Der Temperaturanstieg auf die Plateautemperatur ist sehr steil, was bedeutet, dass bereits eine kleine Abweichung zwischen dem vom Modell berechneten Temperaturanstieg und den Messdaten große Residuen erzeugt (siehe Gl. 4.14). Dieser Teil der Messdaten spielt deshalb eine dominante Rolle hinsichtlich des Wertes der Zielfunktion. Bei der Zuweisung von *a priori* Varianzen zu den einzelnen Datenpunkten muss diese Tatsache mitbedacht werden. Die Varianz $\sigma^2_{z,i}$ steht für den Messfehler der Beobachtung z^*_i und kann auch verstanden werden als ein Wichtungsfaktor des *Fitting-fehlers*. Es ist damit möglich, beispielsweise den Beitrag von Segment (iii) zur Zielfunktion zu betonen, indem man den Datenpunkten dieses Segments einen kleineren Wert für $\sigma^2_{z,i}$ zuweist als den übrigen Segmenten.

Im Folgenden werden die Fälle A bis E diskutiert (siehe Tab. 4.2), von denen jeder eine eigene inverse Problemstellung repräsentiert mit dem Ziel, die gemessenen Daten durch Simulation wiederzugeben.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der inversen Problemstellungen

	Fall A	Fall B	Fall C	Fall D	Fall E
Messreihen	T_{mi}	T_{mi}	T_{mi}/T_{ob}	T_{mi}/T_{ob}	T_{mi}/T_{ob}
Geschätzte Parameter	q_{st}, $log(K)$, n, α	q_{st}, $log(K)$, n, λ_{loss}, c_+	q_{st}, $log(K)$, n, λ_{loss}, c_+	q_{st}, $log(K)$, n, λ_{loss}, c_+	q_{st}, $log(K)$, n, λ_{loss}, c_+
$\sigma_{z,i}$: T_{ob}	-	-	1.5	15.0	5.0
$\sigma_{z,i}$: $T_{mi_{I/II}}$	15.0 / 0.3	15.0 / 0.3	1.0 / 0.3	15.0 / 0.3	15.0 / 0.3

In den Fällen A und B wurde jeweils nur die Messreihe bei $z = 14.5$ cm (T_{mi}) betrachtet, wohingegen in den Fällen C, D und E beide sowohl die Messung bei $z = 6.5$ cm (T_{ob}) wie auch T_{mi} verwendet wurden. Im Fall A wurden Wärmeverluste vernachlässigt; in allen anderen Fällen wurden Wärmeverluste berücksichtigt

1. durch Schätzen eines Proportionalitätsfaktors λ_{loss}, um unbekannte Wärmeverluste durch Wand und Isolierung der Säule zu beschreiben.

2. durch Schätzen einer Wärmekapazität c_+, die für eine unbekannte Energiemenge steht, welche zu Beginn der Dampfinjektion benötigt wird, um die Dampfzuleitung und den massiven Säulenkopf auf Betriebstemperatur zu bringen.

Der Einfachheit wegen wurde c_+ als eine erhöhte Wärmekapazität des Sandes in den oberen drei Zentimetern der Säule geschätzt.

In allen Fällen wurde die Messreihe T_{mi} in zwei Datenteilmengen T_{mi_I} und $T_{mi_{II}}$ unterteilt. Um die Bedeutung des Temperaturplateaus zu betonen - dessen Länge in den früheren Berechnungen (Kap. 4.2.2) die stärksten Abweichungen von den Messungen aufwies - , wurden den Segmenten unterschiedliche Standardabweichungen $\sigma_{z,i}$ zugewiesen. Die Unterteilung wurde bei $t = 1090$ Sekunden, d.h. nach dem Temperaturanstieg und zu Beginn des Plateaus, vorgenommen. Wie bereits erwähnt, können die $\sigma_{z,i}$ auch als Skalierungsparameter für die einzelnen Datenteilmengen interpretiert werden. Einerseits macht dies Sinn, um Messdaten unterschiedlicher Qualität zusammenzubringen, zum anderen kann die Zahl der Datenpunkte in den Teilmengen verschieden sein, sodass solche Messreihen mit wenigen Datenpunkten gegenüber anderen aufgewertet werden können. Für T_{mi_I} und $T_{mi_{II}}$ kann prinzipiell eine ähnliche Qualität angenommen werden, da sie im Experiment innerhalb einer einzigen Messreihe erzeugt wurden. Jedoch weist der durch die Dampffront ausgelöste steile Temperaturanstieg die Tendenz auf, die Zielfunktion gegenüber dem Beitrag des Temperaturplateaus zu dominieren.
Die dritte Datenteilmenge, die für die Formulierung des inversen Problems verwendet wurde, enthält nur einen Punkt, nämlich die nach der Drainage in der Säule vorliegende Gesamtmasse von Xylol. Diesem Datenpunkt wurde ein sehr kleiner Wert $\sigma_{z,i} = 0.001$ kg zugewiesen, da der Messwert als sehr genau betrachtet werden kann. Zudem wird dadurch dieser einzelne Datenpunkt gegenüber der großen Zahl von Temperaturmesspunkten aufgewertet. Die Drainage der mit Xylol gesättigten Säule wird mitsimuliert, da aus dem Vergleich der in der Simulation berechneten Xylol–Masse vor Beginn der Dampfinjektion mit der tatsächlich gemessenen wertvolle Informationen z.B. über die Durchlässigkeit des Sandes zu erwarten sind.

4.2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Fall A:
Abb. 4.8 zeigt einen Vergleich der gemessenen und berechneten *best–fit* Temperaturverläufe. Die Kurven stimmen relativ gut miteinander überein, wenngleich der berechnete Temperaturanstieg (infolge der Dampffront) weniger steil ist als in der Messung, was jedoch eine Folge von numerischer Diffusion sein könnte (im Rahmen der durchgeführten Inversen Modellierung wurde der Einfluss von numerischer Diffusion nicht untersucht).

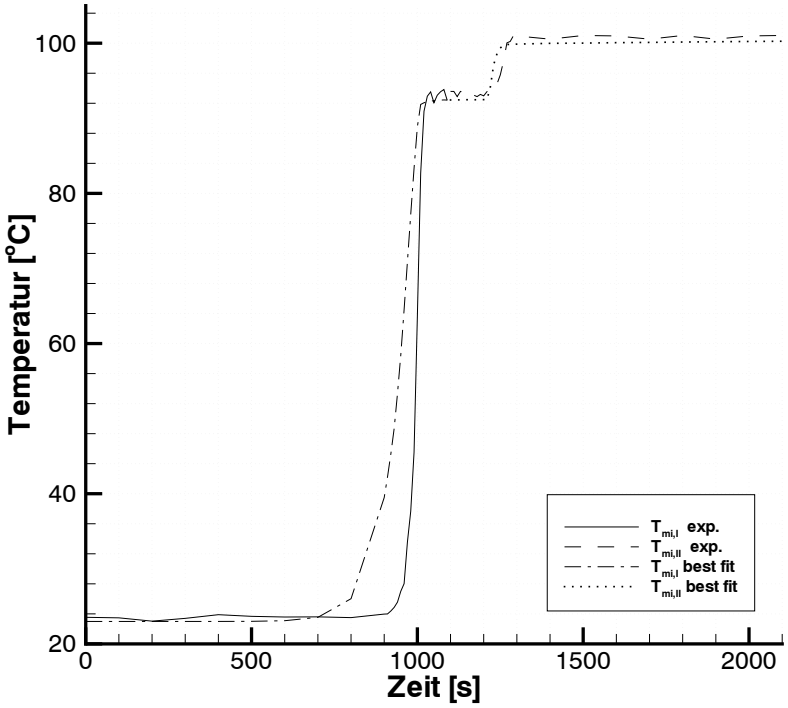

Abbildung 4.8: Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall A

Die Xylol–Masse vor Beginn der Injektion wurde zu $m_{xyl,init} = 315.9$ Gramm berechnet, was die entsprechende Messung sehr genau wiedergibt. Die geschätzten *best–fit*–Parameter sowie die zugehörigen Schätzunsicherheiten und χ_i, das Maß für die Gesamtkorrelation (siehe Gl. 4.18), sind in Tab. 4.3 aufgelistet. Tab. 4.4 enthält die Varianzen, die Kovarianzmatrix und die Korrelationsmatrix der geschätzten Parameter.

Tabelle 4.3: Fall A: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation

Parameter	Best-fit	σ_p	σ_p^*/σ_p
n [-]	10.7	0.23	0.72
α [Pa^{-1}]	$5.4{\cdot}10^{-4}$	$9.0{\cdot}10^{-6}$	0.87
$log(K)$ [m^2]	-10.87	0.14	0.97
q_{st} [kg/s]	$6.0{\cdot}10^{-5}$	$1.5{\cdot}10^{-7}$	0.77

Die absoluten Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten waren alle deutlich kleiner als 1 und der Quotient $\chi_p = \sigma_p^*/\sigma_p$ lag für alle Parameter über einem Wert von 0.7, was auf eine eher schwache Gesamtkorrelation hindeutet. Die daraus abzuleitende relative

Tabelle 4.4: Fall A: Varianzen (Diagonale), Kovarianzmatrix (unteres Dreieck), Korrelationsmatrix (oberes Dreieck)

	n	α	$log(K)$	q_{st}
n	0.05	-0.384	0.086	-0.586
α	$-7.8{\cdot}10^{-7}$	$8.1{\cdot}10^{-10}$	-0.230	0.017
$log(K)$	$2.7{\cdot}10^{-3}$	$-2.9{\cdot}10^{-6}$	0.02	0.09
q_{st}	$-2.0{\cdot}10^{-8}$	$2.2{\cdot}10^{-14}$	$1.9{\cdot}10^{-9}$	$2.2{\cdot}10^{-14}$

Unabhängigkeit der betrachteten Parameter kann die getroffene Auswahl der Parameter rechtfertigen, da das inverse Problem nicht überparametrisiert war. Die Auswertung der Sensitivitäten der Datenteilmengen hinsichtlich der Parameter zeigte, dass $T_{mi_{II}}$ (Temperaturdatenpunkte für $t > 1090$ s) die höchste totale Sensitivität aufwies (382.3 im Vergleich zu 38.2 für T_{mi_I} und 7.8 für $m_{xyl,init}$). Diese ist definiert als Summe der absoluten Werte der Sensitivitätskoeffizienten skaliert mit den Standardabweichungen von Parameter j und Beobachtung i (Messfehler): $\sum_i \frac{\partial z_i}{\partial p_j} \cdot \frac{\sigma_{p,j}}{\sigma_{z,i}}$. Die hohe Sensitivität der Datenteilmenge $T_{mi_{II}}$ ist durch die sehr kleine Standardabweichung $\sigma_{z,i}$ zu erklären, die $T_{mi_{II}}$ zugewiesen wurde, um seinen Einfluss auf die Parameterschätzung zu verstärken. Die totale Sensitivität der Parameter ergab Werte von 7.6 für n, 7.7 für α, 57.5 für $log(K)$ und 355.3 für q_{st}. Diese Werte wurden mitbeeinflusst durch die *a priori* zugewiesenen Werte der Standardabweichung $\sigma_{z,i}$. Sie können deshalb lediglich qualitativ bewertet werden. Man erkennt dennoch, dass die Dampfrate ein Parameter ist, der einen großen Einfluss auf das Systemverhalten besitzt. Aus diesem Grund erscheint es ratsam, die Dampfrate in die Auswahl der zu schätzenden Parameter miteinzubeziehen, obwohl sie im Experiment gemessen wurde. Der geschätzte Wert ($6.0{\cdot}10^{-5}$ kg/s bzw. 0.216 kg/h) war 3% größer als der gemessene. Mit den gegebenen Unsicherheiten (sowohl bei der gemessenen wie auch bei der geschätzten Dampfrate) können die Werte als konsistent betrachtet werden, trotz der Vernachlässigung von Wärmeverlusten, was eher einen Wert $q_{st} < 0.21$ kg/h erwarten ließe.

Die *best–fit*–Werte von α und $log(K)$ unterschieden sich nur wenig von den Anfangswerten, welche aus den durch *Trial–and–Error Fitting* bestimmten *best–fit*–Werten der MUFTE_UG–Simulationen übernommen wurden ($\alpha_{init} = 5.0 \cdot 10^{-4}$, $log(K)_{init} = -10.85$). Da sich für den Parameter α zudem die Sensitivität als gering erwies, wurde dessen *best–fit*–Wert für die Fälle B bis E festgehalten.

Abb. 4.9 (links) zeigt, wie mit steigendem Wert von n auch die Relative Permeabilität

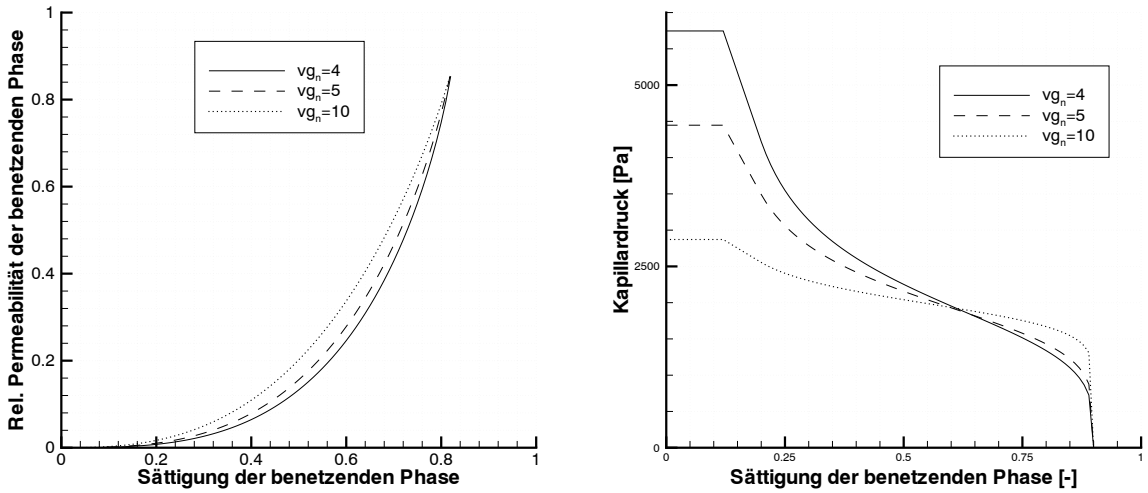

Abbildung 4.9: Einfluss des van Genuchten Parameters n auf Relative Permeabilität (links) und Kapillardruck (rechts)

der nichtbenetzenden Phase steigt. Bei diesem Experiment ist das der Dampffront voraus nach unten fließende NAPL–Kondensat die benetzende Phase im Vergleich zur Gasphase. Damit lässt sich die verbesserte Übereinstimmung von Messung und Simulation gegenüber der Berechnung mit MUFTE_UG (mit $n = 4.0$) erklären. Da der Wert $n = 10.7$ physikalisch unrealistisch erscheint, liegt es nahe, dass im Modell physikalische Vorgänge nicht berücksichtigt wurden, die aber im Experiment eine Rolle gespielt haben. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich der Wert von n infolge von Hysterese–Effekten veränderte nachdem die Dampffront die entsprechende Stelle passiert hatte. Anfänglich war der Sand mit Xylol gesättigt, bevor dann ein Drainagevorgang durch nach unten abfließendes Xylol in Gang gesetzt wurde. Der Porenraum war demzufolge zu Beginn der Dampfinjektion mit NAPL und Gas (Luft) gefüllt. Das in den heißeren oberen Abschnitten der Säule verdampfte Xylol kondensierte an der Dampffront wieder aus und führte dort zu einem Anstieg der Xylol–Phasensättigung und damit auch zu deren erhöhter Relativer Permeabilität. Der Strömungsprozess des NAPLs kehrte hier um von Drainage zu Imbibition. Xylol ist gegenüber der Gasphase die benetzende Phase und fließt deshalb bevorzugt in den kleineren Poren. Bedingt durch Fluideinschließung von Gas (Sheta, 1999 [93]; Lenhard et al., 1991 [72]) könnte allerdings eine veränderte Verteilung der Porenräume für den Fluss des Xylols zur Verfügung gestanden haben, sodass Xylol vermehrt in größeren Poren fließen konnte. Dies bewirkt eine zusätzlich erhöhte Relative Permeabilität des Xylols, was sich durch eine Veränderung des Wertes für n beschreiben lässt. Im Fall einer

Imbibition nehmen auch die der Schwerkraft entgegen wirkenden Kapillarkräfte ab, was die verstärkte Verdrängung des benetzenden Fluids (hier: Xylol) in vertikaler Richtung nach unten fördert. Für relativ kleine Sättigungen der benetzenden Phase lässt sich dieses Systemverhalten mittels eines erhöhten Wertes für n beschreiben (vgl. Abb. 4.9).

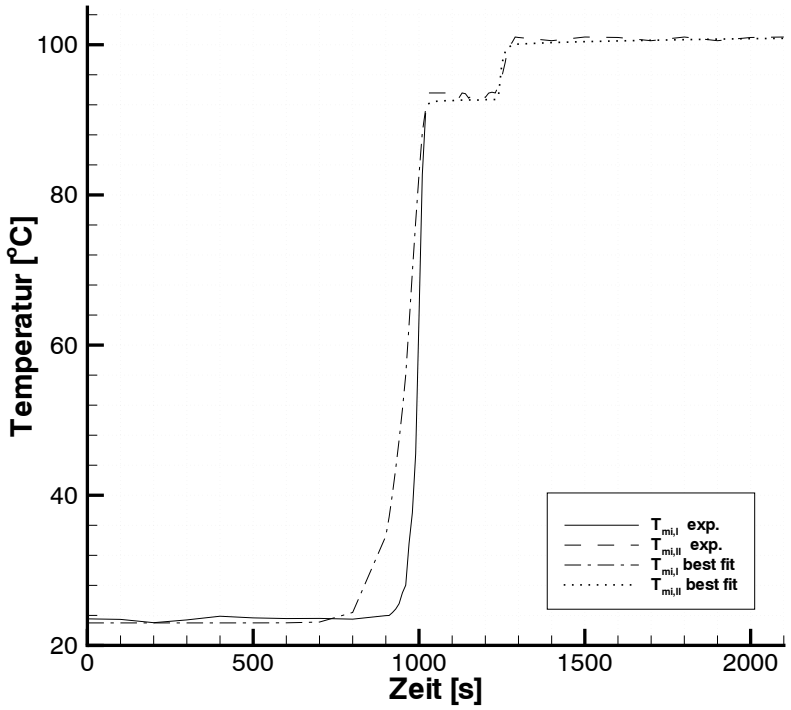

Abbildung 4.10: Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall B

Fall B:
In Tab. 4.5 und 4.6 sind die Ergebnisse des inversen Problems B dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung (Abb. 4.10) zeigt eine leichte Verbesserung hinsichtlich der Steilheit der Dampffront gegenüber Fall A. Für $m_{xyl,init}$ ergab sich hier 337.5 Gramm aus der *best–fit*–Simulation.

Die best–fit Parameter n, $log(K)$ und q_{st} wichen stark ab von den *a priori* Werten bzw. auch von den Ergebnissen aus Fall A. Die Standardabweichung von n war um den Faktor 5 größer als im Fall A, und σ_p^*/σ_p verringerte sich von 0.72 (A) auf 0.34. Durch Hinzunahme der zu schätzenden Parameter λ_{loss} und c_+ wurde die Schätzung von n deutlich unsicherer. Sowohl λ_{loss} wie auch c_+ wiesen σ_p^*/σ_p–Werte < 0.1 aus; sie waren zudem stark negativ miteinander korreliert, was bedeutet, dass sie mit den vorhandenen Messda-

Tabelle 4.5: Fall B: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation

Parameter	Best–fit	σ_p	σ_p^*/σ_p
n [-]	9.5	1.27	0.34
$log(K)$ [m^2]	-11.37	0.19	0.15
q_{st} [kg/s]	$9.4{\cdot}10^{-5}$	$2.0{\cdot}10^{-7}$	0.86
λ_{loss} [J/(s m K)]	0.24	0.01	0.08
c_+ [J/kg K]	2249	126	0.07

Tabelle 4.6: Fall B: Varianzen (Diagonale), Kovarianzmatrix (unteres Dreieck), Korrelationsmatrix (oberes Dreieck)

	n	$log(K)$	q_{st}	λ_{loss}	c_+
n	1.62	-0.367	0.003	0.058	-0.034
$log(K)$	-0.09	0.04	0.104	-0.004	0.432
q_{st}	$6.7{\cdot}10^{-10}$	$4.0{\cdot}10^{-9}$	$4.1{\cdot}10^{-14}$	0.172	-0.061
λ_{loss}	$7.1{\cdot}10^{-3}$	$-6.9{\cdot}10^{-5}$	$3.4{\cdot}10^{-9}$	$9.3{\cdot}10^{-3}$	-0.880
c_+	-5.4	10.2	$-1.6{\cdot}10^{-6}$	-10.7	15920

ten nicht unabhängig geschätzt werden konnten. Die negative Korrelation dieser beiden Parameter ist leicht zu erklären, da beide als Senken für thermische Energie aufgefasst werden können mit dem Unterschied, dass c_+ nur für eine begrenzte Zeitdauer wirksam ist (von Beginn der Dampfinjektion bis zur Erreichen der Dampftemperatur in Zuleitung und Säulenkopf), während λ_{loss} für einen kontinuierlichen Wärmeverlust steht. Der signifikante Abfall von σ_p^*/σ_p des Parameters $log(K)$ von 0.97 (Fall A) auf 0.15 (Fall B) bestätigte zudem, dass das inverse Problem von Fall B überparametrisiert war.

Fälle C, D und E:

In diesen drei Fällen wurde der Beitrag der Datenteilmenge T_{ob} auf die Schätzung der Parameter untersucht. Den Datenteilmengen wurden verschiedene *a priori* Standardabweichungen zugewiesen (siehe Tab. 4.2). In den Abb. 4.11, 4.12 und 4.13 werden jeweils Messungen und *best–fit*–Simulationen verglichen. Die zugehörigen *best–fit*–Parameter sind in Tab. 4.7 aufgelistet. Die Xylol–Masse vor Beginn der Dampfinjektion wurde berechnet zu $m_{xyl,init}$ = 338.0, 328.0 und 333.2 Gramm in den Fällen C, D und E. Durch die Hinzunahme einer zusätzlichen Datenteilmenge für das inverse Problem wurde das relative Gewicht dieses Datenpunktes reduziert.

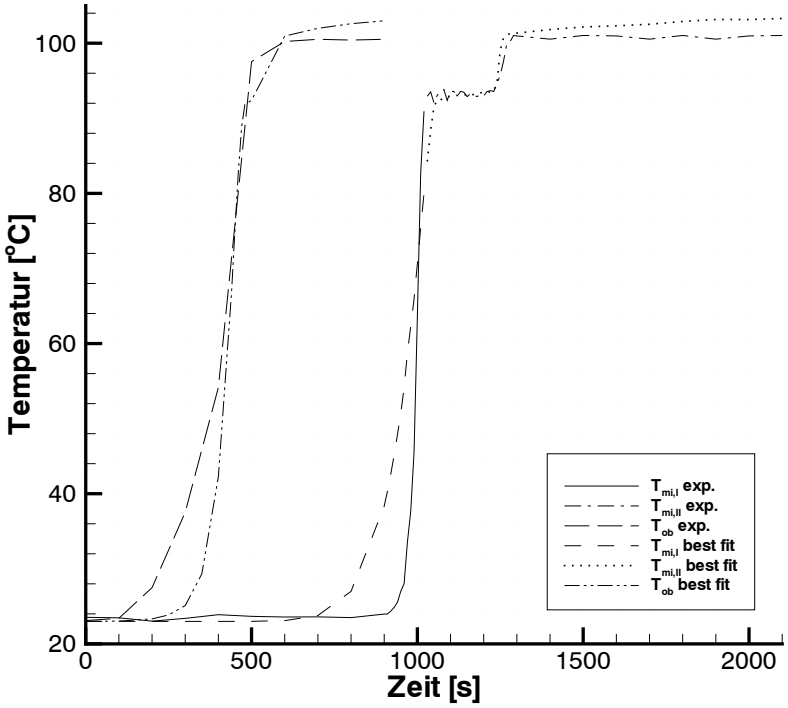

Abbildung 4.11: Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall C

Eine Analyse der aus Fall C erhaltenen Residuen zeigte, dass diese nicht normalverteilt waren, sondern systematische Fehler enthielten. Die meisten Residuen wichen in eine bestimmte Richtung ab und waren nicht zufällig um den Mittelwert herum verteilt, was aber eine grundlegende Annahme im stochastischen Modell ist (vgl. S. 108). Daraus kann gefolgert werden, dass mindestens eine der Datenteilmengen durch Bedingungen beeinflusst war, die im Modell keine Berücksichtigung fanden. Durch die Zuweisung jeweils verschiedener *a priori* Standardabweichungen $\sigma_{z,i}$ wurde das relative Gewicht der Datenteilmengen von Fall zu Fall variiert, mit dem Ziel die Inkompatibilität der Messdaten mit dem gegebenen konzeptionellen Modell zu beweisen. Der Einfluss der *a priori* Standardabweichungen ist in den Abb. 4.11, 4.12 und 4.13 offensichtlich erkennbar. Beispielsweise war die Übereinstimmung von Messung und Simulation für die Datenteilmenge T_{ob} in Fall C ($\sigma_{z,i} = 1.5$) am besten und in Fall D ($\sigma_{z,i} = 15.0$) am schlechtesten. Obgleich die Gesamtübereinstimmung in Fall C auf den ersten Blick angemessen erscheint, müssen die geschätzten Parameter hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit in Frage gestellt werden. Die *best–fit*–Simulation ergab, dass die Temperatur stetig über 100°C hinaus anstieg, nachdem das Xylol am betreffenden Sensor entfernt worden war. Dieser Temperaturanstieg zeigt

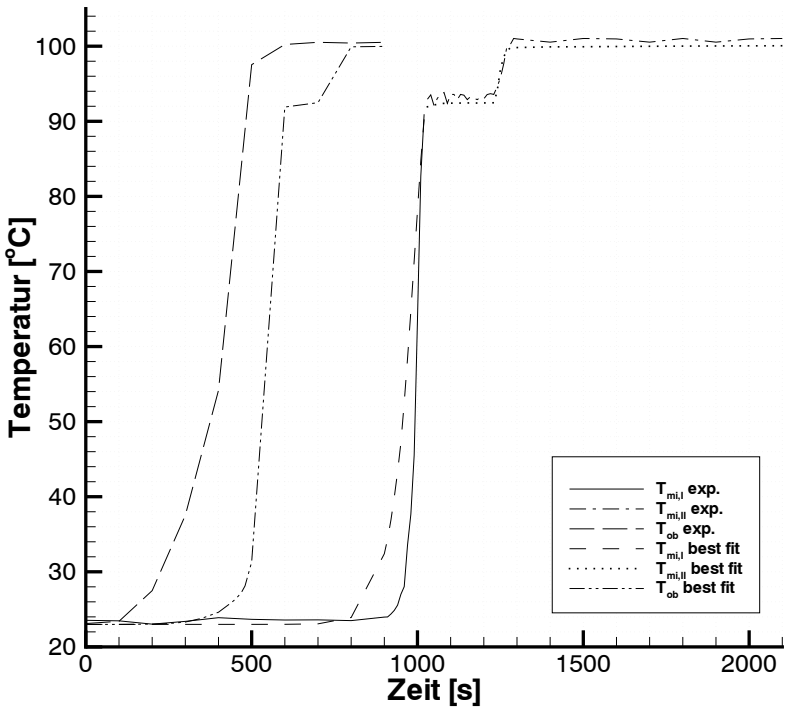

Abbildung 4.12: Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall D

an, dass der Druck - und damit verbunden der Siedepunkt des Wassers (siehe Dampfdruckkurve Abb. 2.3) - sich erhöht hatte. Nimmt man an, dass die Dampfrate annähernd konstant war, so ist die einzig mögliche Erklärung die, dass die effektive Permeabilität in Fall C unterschätzt wurde.

Die Werte für σ_p^*/σ_p in Tab. 4.7 zeigen, dass die Parameter in Fall C relativ unabhängig voneinander geschätzt wurden. Die entsprechenden Werte in den Fällen D und E waren deutlich kleiner und lassen auf eine höhere Unsicherheit der Parameter infolge von Korrelationen schließen. Da jedoch - wie oben erläutert - die *best–fit*–Parameter aus Fall C nicht korrekt geschätzt werden konnten, ist es wahrscheinlich, dass die Formulierung des konzeptionellen Modells zur Simulation dieses Experimentes fehlerbehaftet war. Mit anderen Worten, die Messdaten wurden durch physikalische Bedingungen oder Prozesse beeinflusst, die nicht den idealisierten Bedingungen entsprachen, welche als Grundlage für das numerische Modell angenommen wurden. Ein Problem könnte auch darin gelegen haben, dass die Entfernung zwischen dem Sensor 1 und den Sensoren 2 bis 5 nicht präzise genug gemessen wurde. Mangelnde Genauigkeit kann zu Schwierigkeiten bei der

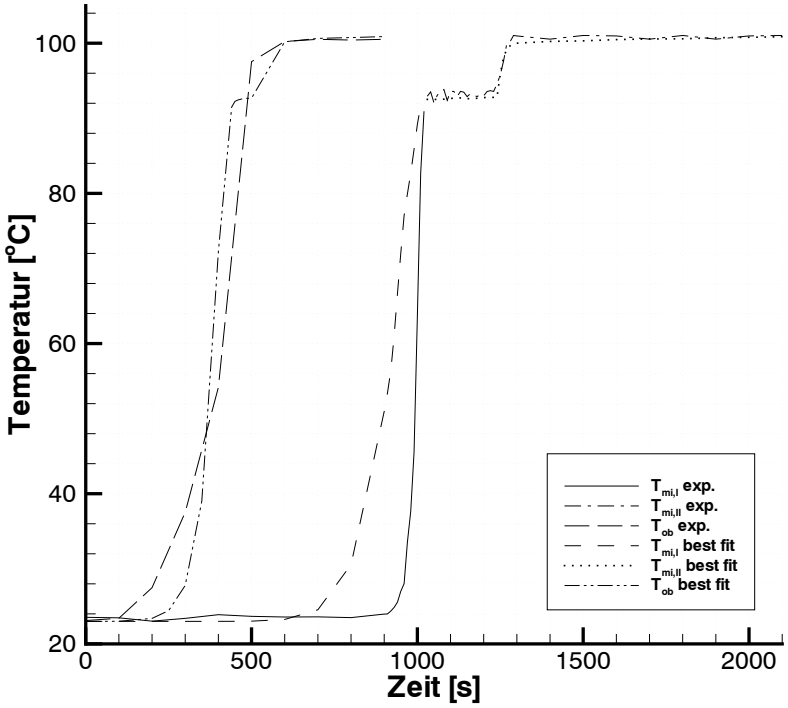

Abbildung 4.13: Gemessene und *best–fit* Temperaturdaten von Fall E

numerischen Reproduktion der Temperaturanstiege führen, da - wie bereits erwähnt - schon geringe Abweichungen bei der Berechnung der Ankunftszeit der Dampffront am Messfühler zu großen Residuen führen.

4.2.3.4 Zusammenfassung

Die Methode der Inversen Modellierung wurde hier eingesetzt, um Parameter zu schätzen und damit Messungen durch numerische Simulationen zu reproduzieren. Gleichzeitig wurde die Sensitivität der Messdaten hinsichtlich einiger Modelleingangsparameter analysiert. In den untersuchten fünf Fällen A bis E wurde jeweils eine unterschiedliche Auswahl der zu schätzenden Parameter getroffen und den Datenteilmengen der Messungen wurde eine unterschiedliche Gewichtung gegeben. Die Dampfinjektionsrate stellte sich als eine sehr sensitive Größe heraus; sie wurde deshalb ebenfalls geschätzt, obwohl sie als Messung aus dem Experiment zur Verfügung stand. Das inverse Problem von Fall A ergab einen mit der Messung konsistenten Wert der Injektionsrate. Auch das Temperaturplateau konnte

Tabelle 4.7: Fälle C, D und E: Best–fit Parameter, Schätzunsicherheiten und Gesamtkorrelation

Parameter Fall C	Best–fit	σ_p	σ_p^*/σ_p
n [-]	6.5	0.32	0.553
$log(K)$ [m^2]	-12.0	0.04	0.799
q_{st} [kg/s]	$8.1{\cdot}10^{-5}$	$6.3{\cdot}10^{-7}$	0.341
λ_{loss} [J/(s m K)]	0.11	0.03	0.411
c_+ [J/kg K]	944	22.7	0.370
Parameter Fall D	**Best–fit**	σ_p	σ_p^*/σ_p
n [-]	15.0 (obere Grenze)	5.1	0.095
$log(K)$ [m^2]	-10.7	0.06	0.284
q_{st} [kg/s]	$8.9{\cdot}10^{-5}$	$1.9{\cdot}10^{-7}$	0.614
λ_{loss} [J/(s m K)]	0.07	0.08	0.057
c_+ [J/kg K]	2276	91.0	0.138
Parameter Fall E	**Best–fit**	σ_p	σ_p^*/σ_p
n [-]	15.0 (obere Grenze)	3.5	0.089
$log(K)$ [m^2]	-11.6	0.14	0.454
q_{st} [kg/s]	$8.0{\cdot}10^{-5}$	$1.4{\cdot}10^{-7}$	0.755
λ_{loss} [J/(s m K)]	0.18	0.05	0.072
c_+ [J/kg K]	640	147	0.087

in Fall A gut reproduziert werden. Der entsprechende van Genuchten Parameter n wurde allerdings signifikant größer geschätzt als von Helmig et al. (1998) [56]. Als Erklärung dafür wurden Hysterese–Effekte diskutiert. Die Residuen- und Fehleranalyse bestätigte ebenfalls Fall A als die beste inverse Problemstellung. Fall A ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung von Messungen und Simulation mit der kleinsten Anzahl der zu schätzenden Parameter. In den anderen Fällen (B bis E) wurde zusätzlich versucht, Wärmeverluste durch die Glaswand der Säule (λ_{loss}) und die zur Aufheizung der Versuchsapparatur erforderliche Menge an thermischer Energie (c_+) zu schätzen. Die Untersuchung dieser inversen Problemstellungen machte deutlich, dass diese zusätzlichen Parameter - beide beschreiben Senken von thermischer Energie - nicht sinnvoll geschätzt werden konnten, da zu starke Korrelationen zwischen ihnen und den hydraulischen Parameter auftraten.

Bei der numerischen Simulation dieses Experiments waren experimentelle Daten zu reproduzieren, die steile Fronten enthielten, verursacht durch das Passieren einer Dampffront

am Temperaturmessfühler. Solche steilen Fronten tendieren dazu, bereits bei kleinen Abweichungen der Ankunftszeit am Sensor große Residuen hervorzurufen. Dadurch wird der Minimierungsalgorithmus auf die Übereinstimmung der Fronten fokussiert. Die Motivation zur Verwendung der Inversen Modellierung war hier jedoch durch die mangelnde Übereinstimmung der Länge des Temperaturplateaus begründet. Deshalb wurden die relativen Gewichtungen der einzelnen Datenteilmengen entsprechend angepasst.

Des Weiteren wurde deutlich, dass Anzahl und Auswahl der möglichen Schätzparameter von den vorhandenen Beobachtungsdaten abhängen. Aus diesem Grund ist zu empfehlen, Inverse Modellierung bereits vor der Durchführung von Experimenten einzusetzen, um solche Messungen vorzunehmen, die am sensitivsten hinsichtlich der interessierenden Parameter sind.

4.3 2D–Küvettenexperiment

Kap. 4.2 hat deutlich gemacht, dass bei den in dieser Arbeit untersuchten komplexen physikalischen Vorgängen ein Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und numerischen Simulationen sehr genaue Kenntnisse aller relevanter Prozesse sowie die zu deren Beschreibung notwendigen Modellparameter erforderlich macht. Die Parameter (z.B. für die Beschreibung von Hysterese–Kurven des Kapillardrucks oder der Relativen Permeabilität) zu bestimmen ist oft mit einem sehr großen Messaufwand verbunden und wird deshalb in experimentellen Forschungsarbeiten in der Regel nicht bzw. nur teilweise durchgeführt. Auch im Fall der VEGAS–Experimente müssen viele Modelleingangsparameter durch sinnvolle Annahmen und Abschätzungen festgelegt werden. Des Weiteren ist auch die messtechnische Beobachtung während der Experimente hauptsächlich auf Temperaturmessungen beschränkt; zuverlässige, mit nicht zu hohem finanziellen Aufwand durchführbare, Messmethoden für Sättigungen im Dreiphasensystem sind derzeit nicht bekannt.

In diesem Kapitel wird deshalb kein quantitativer Vergleich zwischen dem nachfolgend beschriebenen Experiment und den numerischen Berechnungen versucht. Stattdessen wird die kontaminierte Küvette aus dem Experiment als Grundlage dafür genommen, um mit Hilfe des Simulationsprogramms unterschiedliche Sanierungsszenarien durchzurechnen.

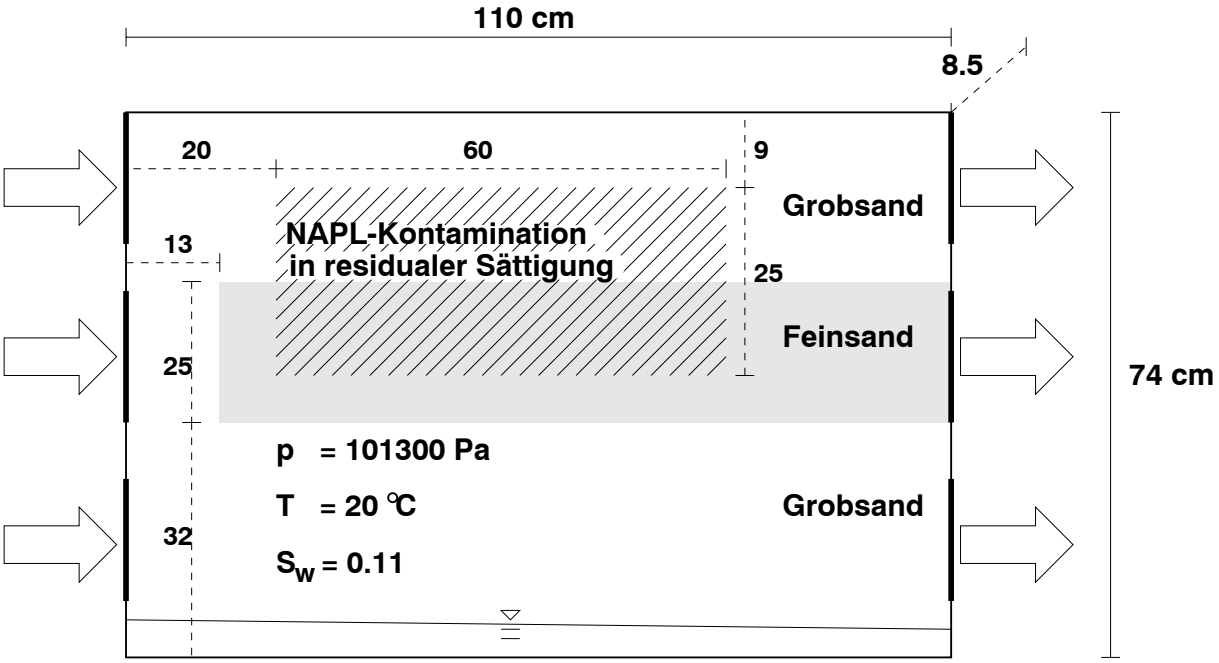

Abbildung 4.14: Schematische Skizze des Experiments

4.3.1 Beschreibung des Experiments

In einem Behälter mit den Abmessungen 110×74×8.5 cm (siehe Abb. 4.14) wurden Versuche zur Sanierung heterogener NAPL–kontaminierter poröser Medien durchgeführt. Die Dicke des Behälters (Küvette) war klein gewählt worden, um darin ein zweidimensionales Strömungsfeld zu erzeugen. Es wurde darin eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlichen Schadstoffen, Befüllungen und Sanierungsstrategien unternommen. Details dazu sind beschrieben in Schmidt et al. (1998) [90]. Die verwendeten Schadstoffe waren z.B. 1,3,5-Trimethylebenzol (Mesitylen), 1,2-Dichlorbenzol, m-Xylol oder Trichloroethen (TCE). Die Schadstoffe (NAPLs) wurden mit Farbstoffen eingefärbt um den Sanierungsverlauf durch die Glaswand der Küvette besser beobachten zu können (vgl. Abb. 4.15). Als Sanierungsverfahren wurden Dampfinjektion und Dampf-/Luft–Injektion eingesetzt.

Der als Grundlage für die hier beschriebenen Simulationen benutzte Experimentaufbau ist in der Abb. 4.14 skizziert. Die Küvette wurde mit einem Grobsand gefüllt (Permeabilität: $K_{grob} \approx 9.14 \cdot 10^{-10}$ m^2), in den eine Feinsandlinse von geringerer Permeabilität ($K_{fein} \approx 6.28 \cdot 10^{-12}$ m^2) eingebaut wurde. Die Porosität beider Sande betrug ca. 0.42. Eine NAPL–Kontamination in residualer Sättigung wurde teilweise in den Grobsand und teilweise in den Feinsand eingebracht. Ganz unten im Behälter wurde ein Grundwasserspiegel mit leichtem Gefälle eingestellt. Vom linken Rand wurde durch drei Öffnungen Dampf bzw.

Abbildung 4.15: Foto des Experiments nach 1:15 h Dampfinjektion

ein Dampf-/Luft–Gemisch injiziert. Am rechten Rand waren ebenfalls drei Öffnungen angebracht, durch die die ankommenden Fluidphasen aus der Küvette entweichen konnten. Der obere und untere Rand war jeweils geschlossen. Im Fall der Injektion mit Dampf wurde dieser mit einer Rate von 1.4 kg/h in die Küvette injiziert. Abb. 4.15 lässt qualitativ die Verteilung von rot eingefärbtem Mesitylen nach einer Injektionszeit von 1:15 h erkennen. Man sieht, dass sich an der Dampf-/Kondensationsfront Mesitylen anreichert und in die Feinsandlinse eindringt. Oberhalb der Linse ist hinter der Dampffront kein Schadstoff mehr erkennbar.

4.3.2 Numerische Studie unterschiedlicher Sanierungsszenarien

Im Rahmen einer numerischen Studie wurden auf der Grundlage des in Abb. 4.14 skizzierten Versuchsaufbaus drei verschiedene Sanierungsstrategien miteinander verglichen, insbesondere hinsichtlich der für die Sanierung erforderlichen Zeit sowie der Effizienz der Sanierungsmethode.

Die numerische Simulation dieses Experiments offenbart auch wesentliche modelltechnische Probleme. Bereits in Kap. 3.3 wurden die in MUFTE_UG verfügbaren Arten von Randbedingungen (*Dirichlet* und *Neumann*) erläutert. Mit diesen zwei Typen lassen sich im vorliegenden Fall die Ränder der Küvette nicht optimal beschreiben. Am linken Rand wird der durch die Injektion eingebrachte Molenfluss vorgegeben (*Neumann*) bzw. im Bereich des stationären Grundwasserspiegels die entsprechenden *Dirichlet*–Werte für die Primärvariablen des Phasenzustands 2 (x_w^c, x_w^a, p_g, T, siehe Tab. 3.3); am oberen und unteren Rand wird der Molenfluss für alle Komponenten zu Null festgelegt (*Neumann*). Am rechten Rand, wo die Fluidphasen frei entweichen konnten, kann als *Dirichlet*–Randbedingung der vorherrschende Atmosphären- oder Umgebungsdruck vorgegeben werden bzw. im Bereich des Grundwasserspiegels entsprechend dem linken Rand. Oberhalb des Grundwasserspiegels können z.B. für die Primärvariablen Wassersättigung S_w oder Temperatur T *Dirichlet*–Randbedingungen vorgegeben, die aber nur solange sinnvoll sind, wie die Dampffront bzw. deren Auswirkungen noch nicht das rechte Ende erreicht haben. Ab einem bestimmten Zeitpunkt müssten deshalb die Randbedingungen verändert werden. Dies ist jedoch nicht zufriedenstellend möglich, da weder der Zeitpunkt noch die Größe der Veränderungen a priori bekannt sind. Das Problem der Randbedingungen war jedoch nicht Thema dieser Arbeit, sodass für die Modellierung des Küvettenexperiments einige Vereinfachungen getroffen wurden.
Am rechten Rand wurden *Dirichlet*–Randbedingungen vorgeben. Um dennoch diesen Rand möglichst lange von der Injektion am linken Rand unbeeinflusst zu halten, wurde das Modellgebiet von 1.1 m auf 1.5 m verlängert. Der Grundwasserspiegel wurde für die numerische Studie nicht berücksichtigt. Erste Berechnungen mit Grundwasserspiegel und homogenem Sand zeigten, dass sich im Grundwasser durch die dort höhere Wärmeleitfähigkeit eine Temperaturfront ausbreitet, die sehr schnell den rechten Rand erreicht und damit die *Dirichlet*–Randbedingung unphysikalisch macht. Der Einfluss des Grundwasserspiegels auf die für die unterschiedlichen Sanierungsszenarien charakteristischen Vorgänge ist von untergeordneter Bedeutung. Im Experiment wurde das Grundwasser verwendet, um das Aufschwimmen (*Pooling*) des an der Kondensationsfront nach unten sinkenden NAPLs zu beobachten. Dieser Effekt konnte auch in numerischen Berechnungen nachvollzogen werden. Die nachfolgend dargestellten, numerisch simulierten Sanierungsszenarien wurden ohne Grundwasserspiegel gerechnet.

Frühere Arbeiten (z.B. Sheta (1999) [93]) haben sich mit dem Einfluss von zufällig verteilten kleinskaligen Heterogenitäten auf das Ausbreitungsverhalten von NAPL beschäftigt, um mögliche Auswirkungen von *Fingering*–Effekten - ausgelöst durch Kapillarkräfte - zu

erfassen. Es wurde deshalb mit dem Modell SIMSET (*Turning–Band*–Simulation) von Bardossy (1993) [10] für die Küvette ein Permeabilitätsfeld erzeugt. Dieses ist in Abb. 4.16 dargestellt.

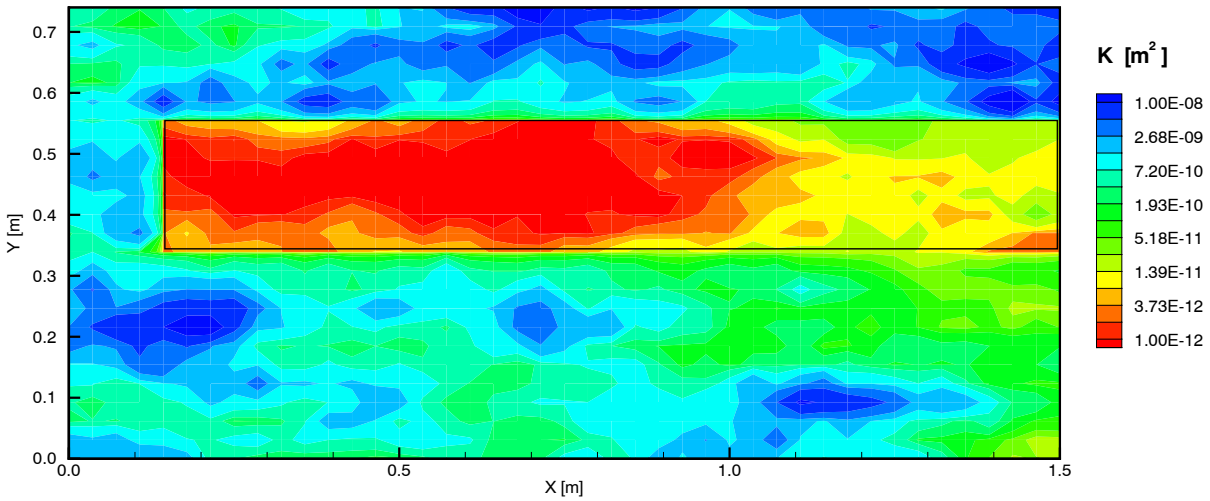

Abbildung 4.16: Stochastische Verteilung der Permeabilität für die numerische Simulation

Das Permeabilitätsfeld wird charakterisiert durch den Mittelwert der Permeabilität (Feinsand: $6.28 \cdot 10^{-12}$ m^2 / Grobsand: $9.14 \cdot 10^{-10}$ m^2), die Varianz (0.5), die Lognormalverteilung und die Korrelationslänge (0.2 m bzw. 0.06 m in horizontaler bzw. vertikaler Richtung). Die Korrelationslänge wurde in horizontaler Richtung größer gewählt als in vertikaler Richtung, um horizontale *Layering*–Effekte durch den Einbau des Sandes zu berücksichtigen.

Für alle drei Sanierungsszenarien wurden dieselben Anfangsbedingungen gewählt:

- Druck der Gasphase: $p_g = 1.013 \cdot 10^5$ Pa
- Temperatur: $T = 20°$C
- Wassersättigung: $S_w = 0.11$ (geringfügig kleiner als die Residualsättigung $S_{wr} = 0.12$)
- NAPL- (Mesitylen)-Sättigung $S_n = S_{nr} = 0.07$ im Bereich der Kontamination

In allen drei Fällen wurde dieselbe Gesamtrate von 0.3435 mol/(s m) am linken Rand injiziert, wobei sich deren Zusammensetzung bzw. der zugehörige Enthalpiefluss q_h wie folgt unterschieden:

1. Luft (ca. 20°C)	Luft/Dampf: 0.3355/0.008	$q_h = 1353$ J/(s m)
2. Dampf (ca. 100°C)	Luft/Dampf: 0/0.3435	$q_h = 15150$ J/(s m)
3. Dampf-/Luft–Gemisch (ca. 75°C)	Luft/Dampf: 0.2/0.1435	$q_h = 6929$ J/(s m)

Für die Simulationen wurden dieselben konstitutiven Beziehungen verwendet. Die Parameter für die Kapillardruck–Sättigungs- und Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehung wurden zu $n = 4.0$ und $\alpha = 0.0015$ bzw. 0.0005 für den Grobsand bzw. Feinsand gewählt. Der Einfluss der Permeabilitätsverteilung auf die Verteilung der Kapillardrücke wurde mit Hilfe der *Leverett*–Skalierung wie folgt berücksichtigt:

$$p_{c,K} = \sqrt{\frac{K}{K_{mittel}}} \cdot p_{c,K_{mittel}} \tag{4.19}$$

Dabei ist $p_{c,K_{mittel}}$ der Kapillardruck bei der mittleren Permeabilität K_{mittel} des jeweiligen Sandes. Damit wird der Effekt, dass geringere Permeabilitäten mit höheren Kapillardrücken gekoppelt sind, in die Berechnung integriert.

Nachfolgend wird das charakteristische Systemverhalten während der Sanierung für die drei Fälle erläutert. Es werden außerdem daraus resultierende Vor- und Nachteile der Verfahren für die praktische Anwendung diskutiert. Zur Diskretisierung wurde jeweils das CVFE–Verfahren benutzt (vgl. Kap. 4.4.2).

4.3.2.1 Injektion von Luft

Abb. 4.17 zeigt NAPL–Sättigung und Temperatur nach einer Injektionszeit von mehr als 13 Stunden. Vergleicht man mit dem Ausgangszustand des Systems, so sieht man, dass fast das gesamte Mesitylen aus dem Grobsand entfernt werden konnte, während in der Feinsandlinse eine Abnahme der Mesitylen–Sättigung noch nicht feststellbar ist. Der Abtransport des NAPLs erfolgt advektiv über die Gasphase. Entsprechend des durch die Dampfdruckkurve definierten Gleichgewichts kann die Luft einen bestimmten Anteil von Mesitylen–Dampf aufnehmen. Dieser Anteil wird mit der Luftströmung am rechten Rand aus der Küvette entfernt. Die injizierte Luft strömt aufgrund des kleineren Widerstands um die gering durchlässige Heterogenität herum. Es findet deshalb nahezu kein advektiver Abtransport des Mesitylen–Dampfes aus der Feinsandlinse heraus statt. Die Diffusion des

Schadstoffdampfes aus der Heterogenität benötigt aufgrund der relativ kleinen Konzentrationsgradienten eine sehr lange Sanierungszeit.

Die Methode der Luftinjektion zur Sanierung von NAPL–kontaminierten Böden ist als umso weniger effizient einzuschätzen je heterogener die Struktur eines Bodens ist. Das Umströmen der Luft von undurchlässigeren Zonen lässt dort jeweils Langzeitkontaminationen zurück, die weiterhin eine Gefahr für das zu schützende Grundwasser darstellen.

4.3.2.2 Injektion von reinem Dampf

Das Systemverhalten bei der Injektion von Dampf unterscheidet sich gravierend von dem bei Luftinjektion. Mit dem Dampf wird eine große Menge thermischer Energie in das poröse Medium eingebracht. Die dadurch verursachte Erwärmung bewirkt, dass durch kleinere Oberflächenspannungen die Kapillarkräfte reduziert werden. Es kann sich ein neues Gleichgewicht zwischen Gravitations- und Kapillarkräften einstellen, sodass ein Teil von bisher residual vorliegendem NAPL remobilisiert wird. Eine weitere Auswirkung ist die, dass sich aufgrund von Wärmekonduktion auch sehr undurchlässige Bereiche erwärmen. NAPL verdampft damit auch dort verstärkt, und es stellt sich ein Diffusionsvorgang mit deutlich größeren Gradienten ein als bei der Luftinjektion (20°C). Die Temperatur der injizierten Luft spielt in diesem Zusammenhang keine entscheidende Rolle. Auch heiße Luft würde wegen ihrer vergleichsweise geringen Wärmekapazität einen Boden zunächst nur in unmittelbarer Nähe der Injektionsstelle erwärmen. Um die thermischen Effekte der Dampfinjektion zu erhalten, müsste deshalb ein weitaus größeres Volumen in den Boden eingebracht werden.

Abb. 4.18 stellt Mesitylen–Sättigung und Temperatur nach einer simulierten Injektionszeit von 1:15 Stunden dar. Vergleicht man die NAPL–Sättigung mit der auf dem Foto in Abb. 4.15 zu sehenden Verteilung des Mesitylens nach derselben Zeit im Experiment, so erkennt man eine gute qualitative Übereinstimmung. Gleichwohl zeigt das Ergebnis der Simulation, dass sich der Schadstoffdampf beim Transport mit dem strömenden Dampf diffusiv über die Höhe verteilt und somit bewirkt, dass NAPL an der Kondensationsfront auch oberhalb der anfänglichen Kontamination kondensiert. Dieser Effekt lässt sich mit Abb. 4.15 aus dem Experiment nicht belegen.
Durch die Kondensation des im Dampf transportierten Schadstoffs steigt die NAPL–Sättigung an der Front an. Die Relative Permeabilität des NAPLs erhöht sich dadurch ebenfalls, NAPL wird mobil und fließt schwerkraftbedingt nach unten in die Feinsandlinse

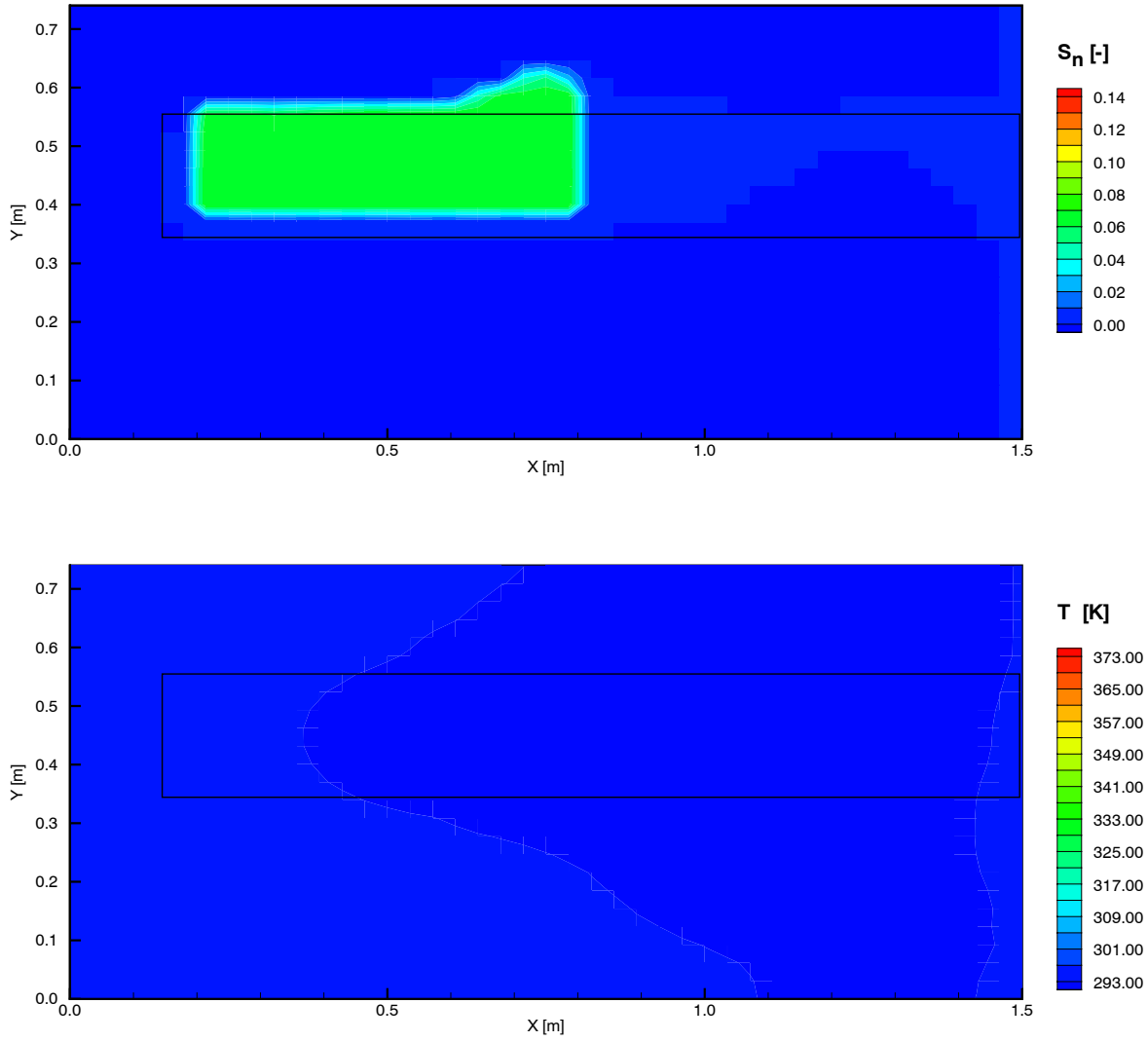

Abbildung 4.17: NAPL–Sättigung [-] (oben) und Temperatur [K] (unten) nach 13:40 h Luftinjektion

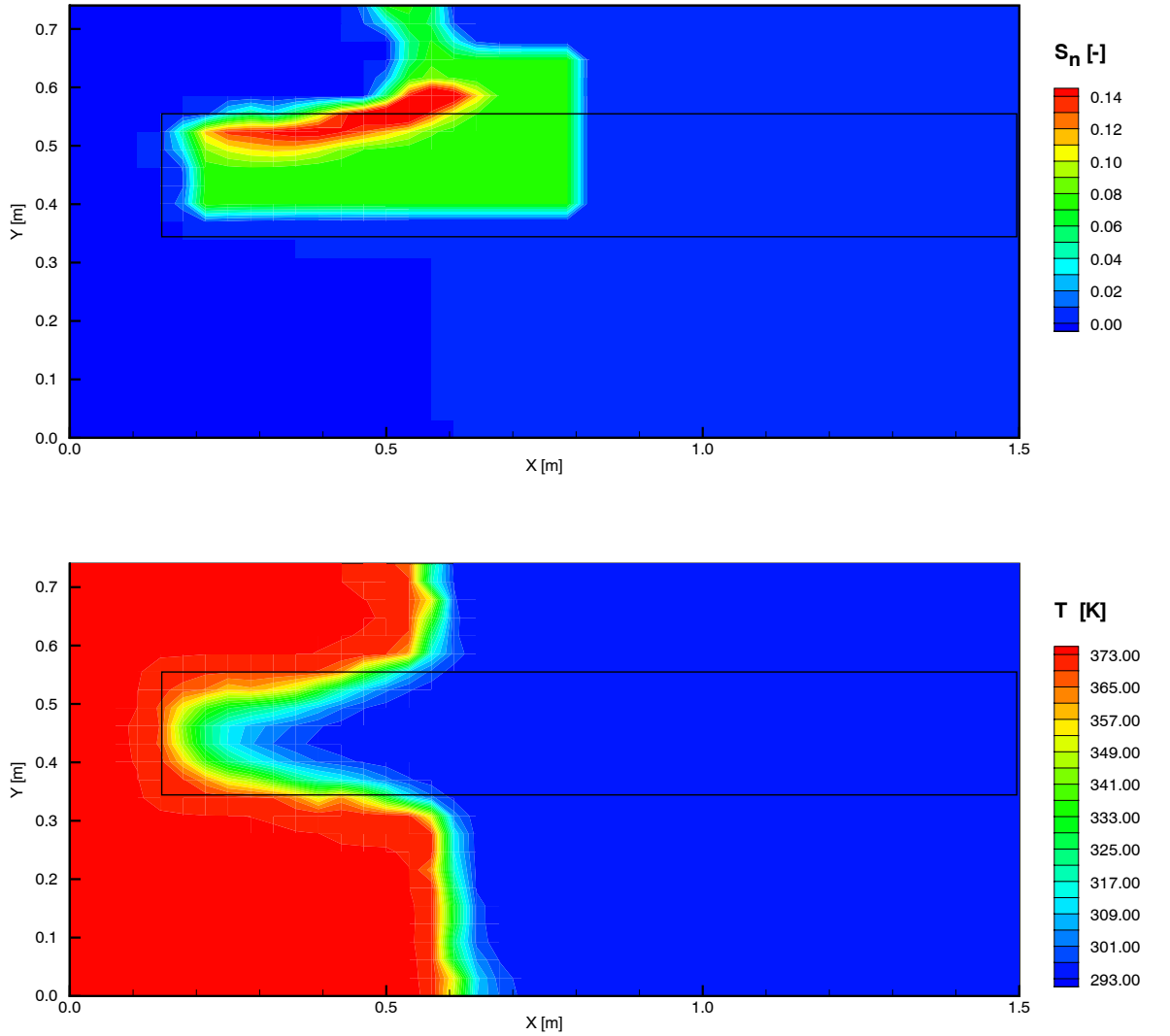

Abbildung 4.18: NAPL–Sättigung [-] (oben) und Temperatur [K] (unten) nach 1:15 h Dampfinjektion

hinein. Dort reichert sich der Schadstoff an. Dieser Effekt ist jedoch nicht erwünscht, da die Entfernung des NAPLs aus diesem Bereich geringerer Permeabilität wesentlich schwieriger ist. Durch das Absinken von NAPL–Kondensat an der Front kann sich auch eine unmittelbare Gefahr für eventuell darunter liegendes Grundwasser ergeben. Im Falle eines LNAPLs (leichter als Wasser) *poolt* dieses dann auf dem Grundwasserspiegel auf, sodass je nach Löslichkeit eine direkte Verunreinigung des Grundwassers gegeben ist. Noch gefährlicher sind in diesem Zusammenhang DNAPLs, da diese aufgrund ihrer hohen Dichte als Phase in das Grundwasser eindringen und so in tiefe Regionen eines Aquifers gelangen können, die für Sanierungsmaßnahmen nicht mehr zugänglich sind.
Abb. 4.18 (unten) zeigt auch die Erwärmung der Feinsandlinse durch Konduktion. Hinter der Dampffront erreicht der Feinsand allmählich die Temperatur des Dampfes, sodass auch dort eine verstärkte Verdampfung des Mesitylens stattfindet.

4.3.2.3 Injektion eines Dampf-/Luft–Gemischs

Die Injektion eines Dampf-/Luft–Gemischs bietet die Möglichkeit, das Auskondensieren von bereits verdampftem NAPL an der Dampffront zu steuern bzw. zu verhindern. Die Kombination aus Dampf und Luft bewirkt, dass die Verdampfungsrate des Schadstoffs durch die thermische Unterstützung auch hier erhöht ist; jedoch kondensiert dieser nicht vollständig an der Front wieder aus, sondern wird zum Teil - je nach dem Verhältnis von Dampf zu Luft - advektiv mit der Luft aus dem System hinaustransportiert. Man kann somit durch Steuerung des Verhältnisses Dampf/Luft im Injektionsgemisch beeinflussen, ob und wieviel NAPL–Kondensat an der Front absinkt und in tieferliegende Bereich gerät.

Abb. 4.19 zeigt Mesitylen–Sättigung und Temperatur nach 2:05 Stunden. Es ist sichtbar, dass sich weniger NAPL in der Feinsandlinse anreichert. Dennoch wird auch in diesem Fall der Feinsand allmählich erwärmt.

4.3.2.4 Zusammenfassung

Es wurden in einer numerischen Studie verschiedene Strategien zur Sanierung einer heterogen gefüllten Küvette, die mit residual vorliegendem Mesitylen kontaminiert war, simuliert und miteinander verglichen. Dabei konnten einige charakteristische Effekte und damit verbundene Vor- und Nachteile der Methoden anschaulich gemacht werden.

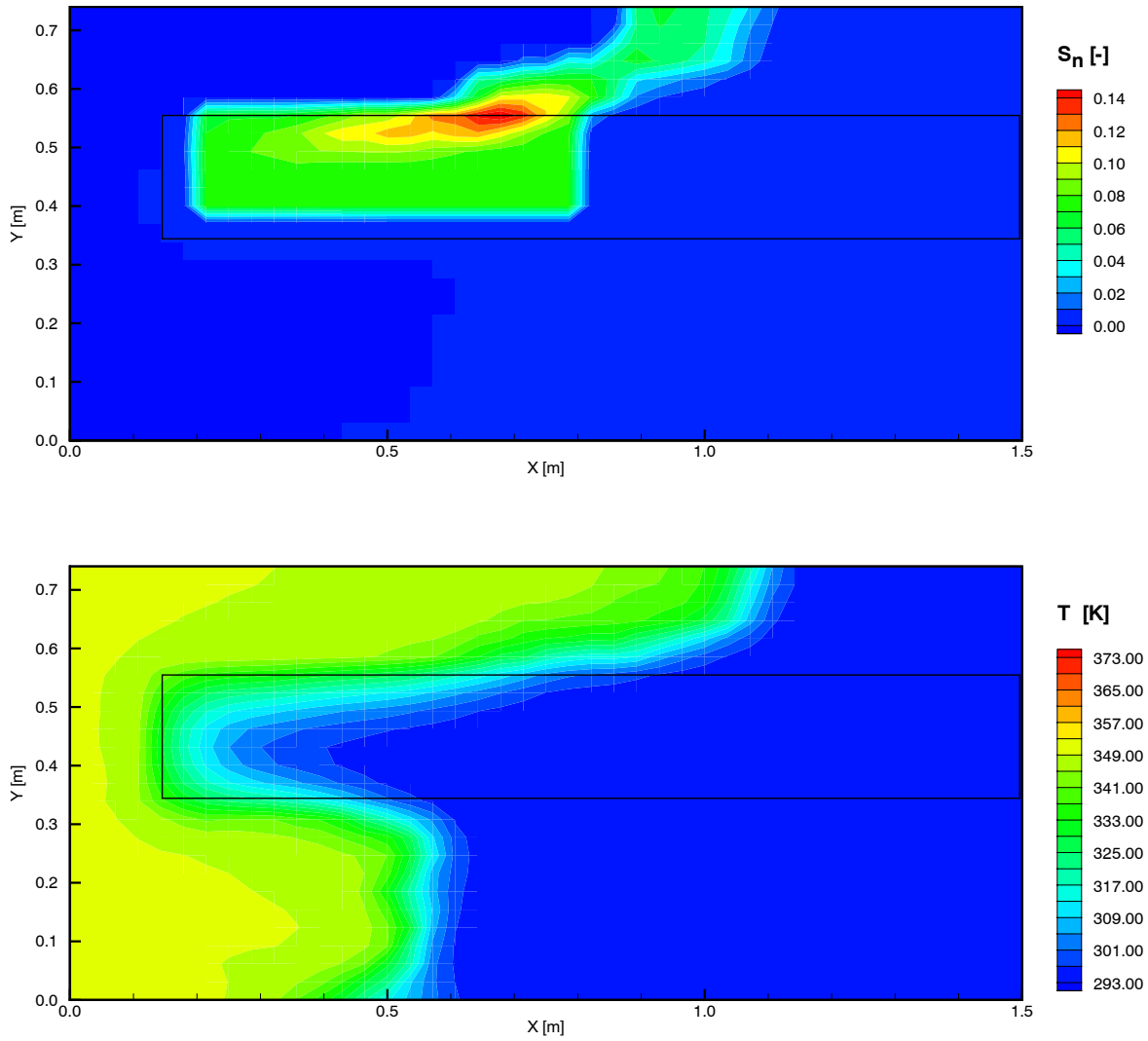

Abbildung 4.19: NAPL–Sättigung (oben) und Temperatur (unten) nach 2:05 h Dampf-/Luft–Injektion

Bei der Injektion von kalter Luft (Umgebungstemperatur) stellte sich ein bevorzugter Fließweg der Luft um die Heterogenität herum ein. Dadurch konnte der Grobsand verhältnismäßig effizient saniert werden, während der Feinsand davon so gut wie unberührt blieb. Sanierungsdauer und -effizienz werden bestimmt durch den advektiven Transport von verdampftem Schadstoff in der Gasphase (Luft). Für die praktische Anwendung besteht der gravierende Nachteil, dass Kontaminationen in gering durchlässigen Bereichen sehr schlecht erreicht werden. Da bei der NAPL–Sanierung im Regelfall angestrebt wird, die Kontamination vollständig zu entfernen, sind bei diesem Verfahren sehr lange Sanierungszeiten zu erwarten.
Die Dampfinjektion war gekennzeichnet durch die in der Küvette fortschreitende Dampffront, welche das System erhitzte und somit eine thermisch unterstützte Verdampfung des Mesitylens förderte. Konduktion und reduzierte Kapillardrücke ermöglichten die Sanierung des Grobsands und nach einer gewissen Dauer auch des Feinsands. Als Nachteil dieser Methode ist das Absinken von Mesitylen–Kondensat an der Schadstoffront zu bewerten. Dies spielt in Anwendungsfällen besonders dann eine Rolle, wenn der Kontaminant ein DNAPL ist und somit die Gefahr besteht, dass das nach unten strömende Kondensat in tiefe Aquiferregionen eindringt.
Die Injektion eines Dampf-/Luft–Gemischs stellte sich als die beste der drei Sanierungstrategien dar. Es werden dabei die Vorteile der anderen beiden Methoden - thermisch unterstützte Verdampfung und advektiver Transport mit einem nicht–kondensierbaren Gas (Luft) - kombiniert. Die Schwierigkeit wird in der Praxis darin liegen, das richtige Verhältnis von Dampf und Luft zu bestimmen, um einen optimalen Sanierungsverlauf zu erzielen. Ein langsames Erwärmen des Bodens kann erzielt werden, wenn der Luftanteil zu Beginn der Sanierung hoch gewählt wird. Dadurch kann der verdampfte Schadstoff am Auskondensieren gehindert und sofort mit der Luftströmung zum Extraktionsbrunnen transportiert werden. Um auch eventuelle Heterogenitäten zu erreichen, muss dann nach und nach der Dampfgehalt und damit auch die Temperatur erhöht werden.

Abb. 4.20 zeigt nochmals einen Vergleich der Sanierungseffizienz von Luft- bzw. Dampf-/Luft–Injektion durch einen Vergleich des nach relativ langer Sanierungsdauer (153 bzw. 69 Stunden) in der Feinsandlinse verbliebenen Mesitylens. Die reine Luftinjektion konnte auch nach dieser Zeit noch keinen signifikanten Rückgang der Mesitylen–Sättigung im Feinsand bewirken. Dagegen sieht man, wie im Fall der Dampf-/Luft–Injektion bereits mehr als die Hälfte des Mesitylens aus der Linse entfernt wurde. An der unregelmäßigen Form der Sättigungsverteilung zu diesem Zeitpunkt lässt sich auch der Einfluss des stochastisch erzeugten Permeabilitätsfeldes erkennen (vgl. Abb. 4.16). Der Verlauf des

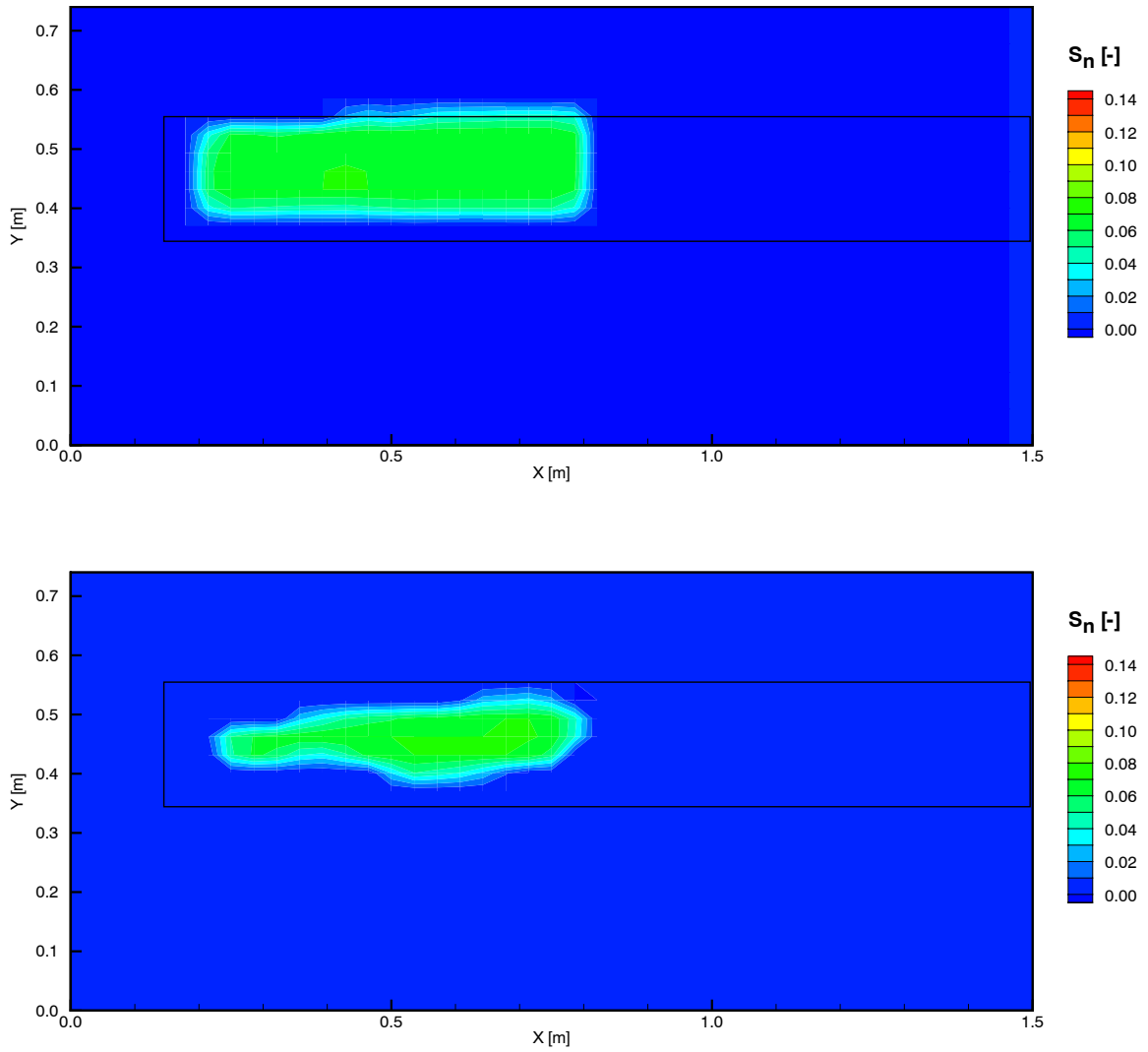

Abbildung 4.20: NAPL–Sättigung nach 153 h Luftinjektion (oben) und nach 69 h Dampf-/Luft–Injektion (unten)

Schadstoffaustrags wird auch aus Abb. 4.21 ersichtlich. Dort ist die Gesamtmolmenge von Mesitylen im Gebiet $x < 0.86$ m über die Sanierungszeit aufgetragen. Ein interessan-

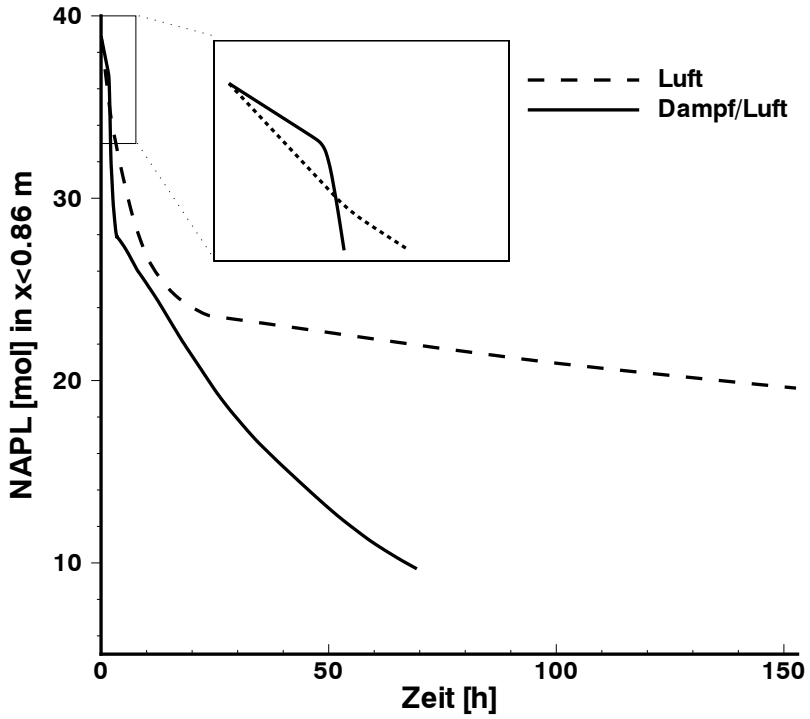

Abbildung 4.21: Verlauf des Schadstoffaustrags bei Sanierung mit Luft- und Dampf-/Luft–Injektion

ter Aspekt lässt sich dabei ganz zu Beginn der Injektionen beobachten. Anfangs fördert die Luftinjektion mehr Schadstoff aus dem System als die Injektion des Gemischs. Der advektive Transport setzt bei der Luftinjektion sofort in voller Wirkung ein, während im anderen Fall zunächst das System erwärmt werden muss. Dadurch kondensiert der Dampf und steht zunächst nicht mehr als Transportmedium zur Verfügung.

Die zuvor beschriebenen Effekte lassen sich durch die Abb. 4.22 nochmals veranschaulichen. Sie zeigt die zeitlichen Verläufe von Temperatur, NAPL–Sättigung und Molenbruch des Mesitylen–Dampfs an einem anfänglich hinter der Mesitylen–Kontamination im Grobsand sich befindlichen Punktes ($x = 0.86$ m/$y = 0.65$ m). Mit der Ankunft der Temperaturfront ist auch ein Anstieg der NAPL–Sättigung durch kondensierenden Schadstoffdampf zu beobachten. Gleichzeitig nimmt auch die Konzentration des Mesitylen–Dampfs in der Gasphase mit steigender Temperatur zu. Nach dem Verschwinden der Mesitylen-

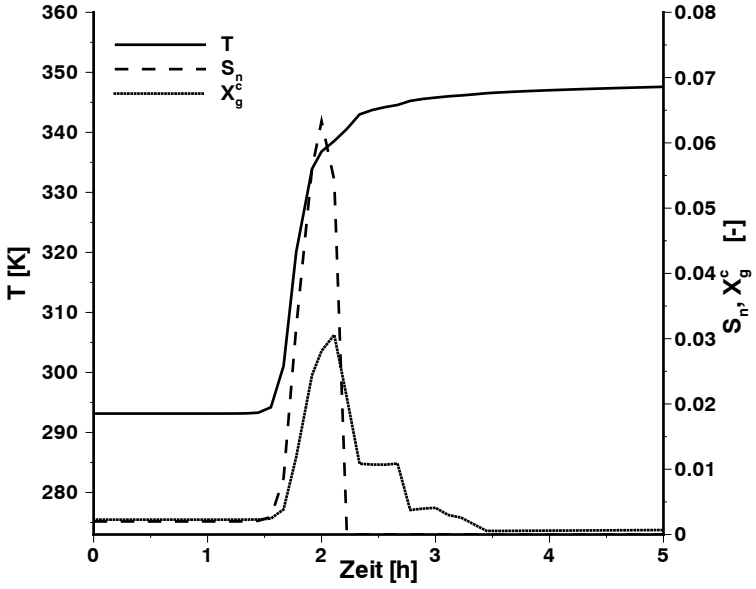

Abbildung 4.22: Zeitliche Verläufe von Temperatur, NAPL–Sättigung und Molenbruch des NAPL–Dampfs in der Gasphase bei der Dampf-/Luft–Injektion am Punkt (0.86/0.65)

Phase liegt nach kurzer Zeit auch in der Gasphase kein Mesitylen mehr vor.

4.4 Vergleich von BOX- und CVFE–Verfahren

In diesem Kapitel werden einige typische Besonderheiten der beiden in Kap. 3.4 hergeleiteten Diskretisierungsverfahren Box und CVFE hinsichtlich ihres Einflusses auf das Ergebnis der numerischen Simulation diskutiert. Vereinfachend werden dazu regelmäßige Rechteckgitter als Grundlage der Betrachtungen gewählt. Das Box–Verfahren repräsentiert eine 5–Stern–Methode, während das CVFE–Verfahren einer 9–Stern–Methode entspricht (vgl. Abb. 4.28). Helmig (1996) [52] beschreibt anhand der Taylorreihenentwicklung den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Knoten, die zur Approximation der Differentialgleichungen berücksichtigt werden, und der Ordnung des resultierenden Diskretisierungsfehlers. Die bei der 9–Stern–Approximation gewonnene höhere Genauigkeit des Verfahrens wird durch einen erhöhten Rechenaufwand begleitet. Andere Untersuchungen zu 5–Stern- und 9–Stern–Approximationen wurden z.B. von Pruess (1991) [84] durchgeführt. Nachfolgend werden einige durch die Wahl des Diskretisierungsverfahrens bedingte Effekte in einem homogenen und einem heterogenen porösen Medium erläutert.

4.4.1 Homogenes poröses Medium: Das Fivespot–Problem

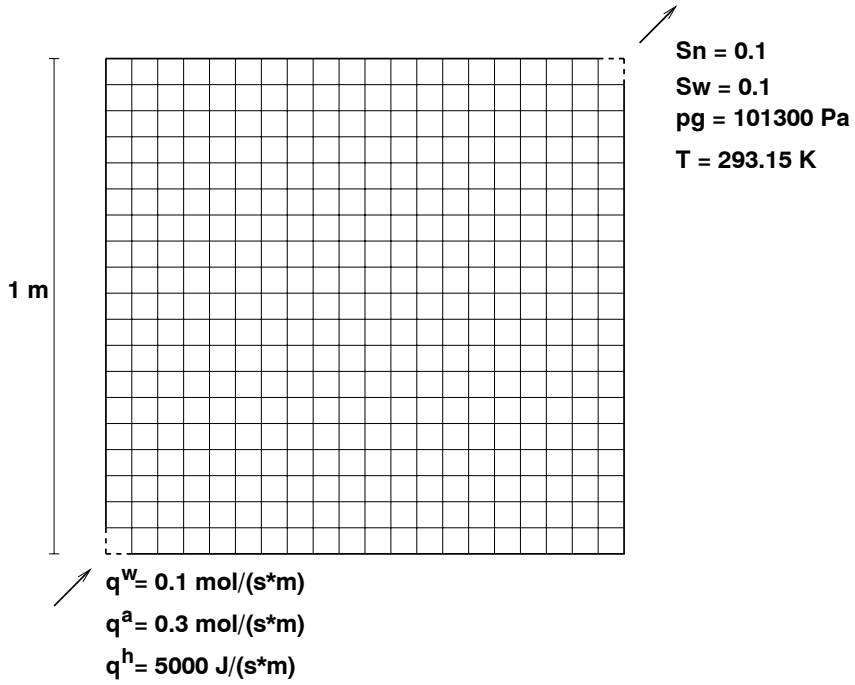

Abbildung 4.23: Das Fivespot–Problem (grobes Netz: 400 Elemente)

Systembeschreibung:
Das *Fivespot*–Problem ist ein klassisches Modellbeispiel zur Untersuchung der Netzabhängigkeit von Diskretisierungsmethoden (z.B. Helmig, 1997 [53]). Es wurde hier ausgewählt, da daran das unterschiedliche Verhalten der beiden Diskretisierungsmethoden Box und CVFE zum einen in Diagonalenrichtung der Elemente und zum anderen parallel bzw. senkrecht zu den Elementkanten gezeigt werden kann. Im vorliegenden Fall wurde ein Modellgebiet von 1 m × 1 m verwendet (siehe Abb. 4.23). In der linken unteren Ecke wird ein Dampf-/Luft–Gemisch injiziert; in der rechten oberen Ecke ist das System offen; die Fluide können hier ausströmen. Das Gebiet wird diskretisiert durch ein Netz aus 400 Elementen (Schrittweite in x- und y–Richtung: 0.05 m). Die Randbedingungen in den Ecken (links unten/rechts oben) werden jeweils 0.05 m entlang der Modellgebietsränder konstant vorgegeben:

- Links unten: Neumann–Randbedingung

$$q^w = -1.0 \text{ mol/(s m)}$$
$$q^a = -3.0 \text{ mol/(s m)}$$

$$q^h = -50000 \text{ J/(s m)}$$

- Rechts oben: Dirichlet–Randbedingung

$$S_n = 0.1$$
$$S_w = 0.1$$
$$p_g = 101300 \text{ Pa}$$
$$T = 293.15 \text{ K}$$

Als Anfangsbedingungen wurden im gesamten Gebiet die Werte der Dirichlet–Randbedingung in der rechten oberen Ecke gewählt (Phasenzustand 1: Wasser, NAPL, Gas). Zu Beginn ist demnach eine NAPL–Sättigung im Gebiet gegeben, die durch die Dampf-/Luft–Injektion mit der Zeit "saniert" wird. Die Eigenschaften des NAPLs entsprechen denen von Xylol.

Systemparameter:

Permeabilität	$K = 1.0 \cdot 10^{-10}$ m^2
Porosität	$\phi = 0.45$
Residualsättigung Wasser	$S_{wr} = 0.12$
Residualsättigung NAPL	$S_{nr} = 0.10$
Residualsättigung Gas	$S_{gr} = 0.00$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{pm}^{S_w=S_n=0} = 0.35$ J/(m s K)
	$\lambda_{pm}^{S_w=1} = 1.60$ J/(m s K)
	$\lambda_{pm}^{S_n=1} = 0.65$ J/(m s K)
Dichte der Kornmatrix	$\varrho_s = 2650$ kg/m^3
Spez. Wärmekapazität der Kornmatrix	$c_s = 850$ J/(kg K)

Die Gravitation wurde zu Null gesetzt. Außerdem wurden auch die Kapillarkräfte vernachlässigt ($p_c = 0$). Für die Relative Permeabilität–Sättigungs–Beziehung wurde der in Kap. 2.3.2 beschriebene Ansatz nach van Genuchten (Wasser-, Gasphase) bzw. Parker (NAPL–Phase) verwendet, wobei für den van Genuchten–Parameter n der Wert 4 gewählt wurde.

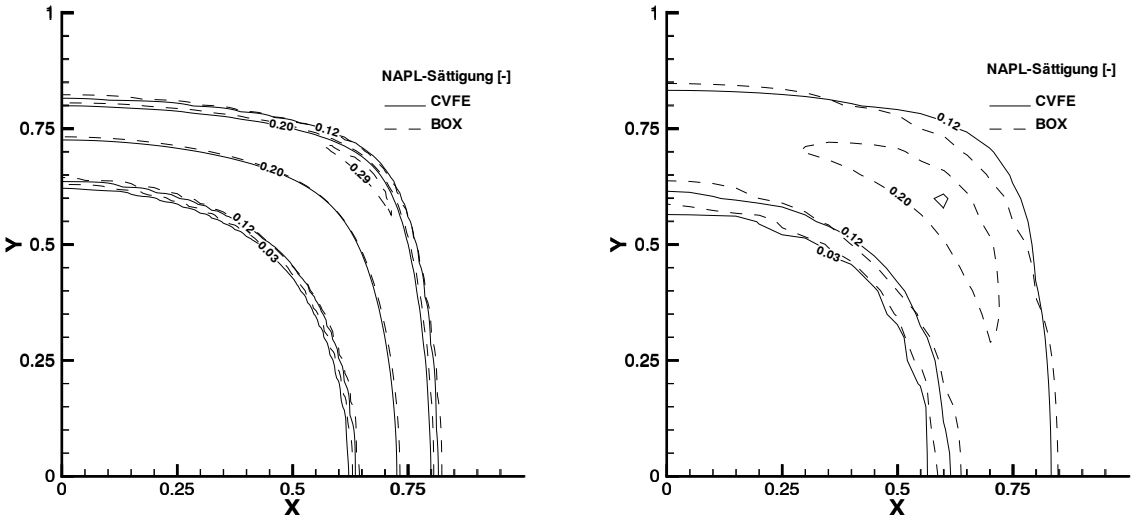

Abbildung 4.24: Feines Netz (links); grobes Netz (rechts): Isolinien der NAPL–Sättigung nach 3 Stunden

Das Fivespot–Problem wurde jeweils einmal mit dem Box- und dem CVFE–Verfahren für das in Abb. 4.23 dargestellte Netz aus 400 Elementen gerechnet. Um eine Aussage über die Abweichungen beider Verfahren von der richtigen Lösung machen zu können, wurde das System auch für ein zweifach verfeinertes Netz aus 6400 Elementen berechnet. Da beide Verfahren konsistent sind, muss eine Verfeinerung des Gitters jeweils eine bessere Annäherung an die richtige Lösung des Problems ergeben.

Diskussion der Ergebnisse:
Abb. 4.24 und 4.25 zeigen Plots der Isolinien von NAPL–Sättigung bzw. Temperatur nach drei Stunden Simulationszeit. Links sind jeweils die Ergebnisse der Berechnungen auf dem feinen Netz (6400 Elemente) dargestellt. Man sieht, dass beide Verfahren auf dem feinen Netz gut übereinstimmen. Die Berechnungen auf dem groben Netz zeigen, dass das NAPL entlang der Diagonalen vom CVFE–Verfahren schneller von der Injektionsstelle wegtransportiert wird als vom Box–Verfahren, während dies entlang der Modellgebietsränder (links bzw. unten) genau umgekehrt der Fall ist. Außerdem unterscheiden sich die Konturen der Isolinien bei der NAPL–Sättigung stärker als bei der Temperatur. Abb. 4.26 zeigt den Verlauf der NAPL–Sättigungen und Temperaturen in einem Schnitt durch die Diagonale des Modellgebiets. Darin ist ersichtlich, dass die Diskretisierungsverfahren bezüglich der absoluten Werte der NAPL–Sättigung deutlich verschiedene Resultate liefern, während bei der Temperatur lediglich eine zeitliche Verschiebung der Kurven feststellbar ist. Beim

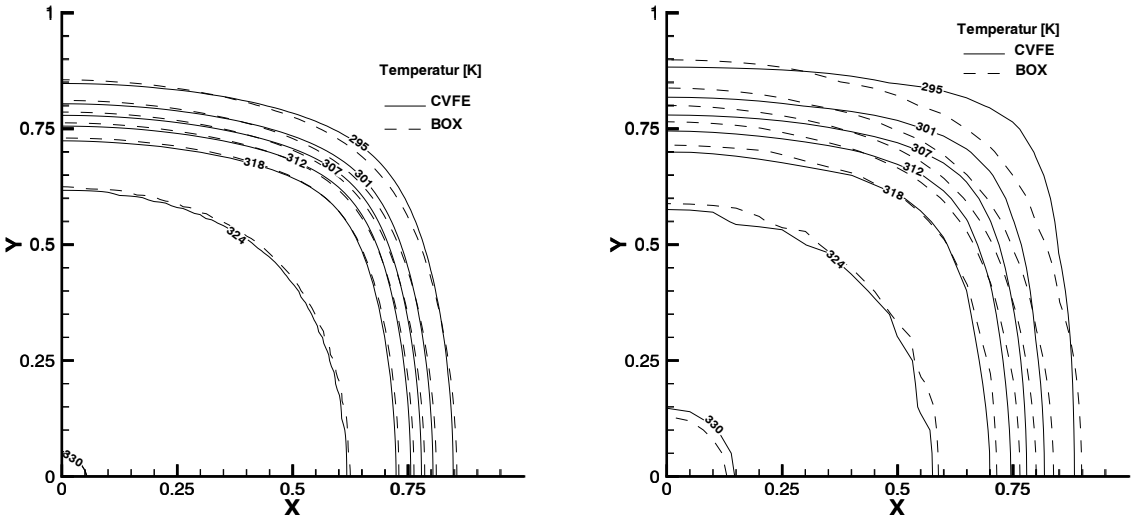

Abbildung 4.25: Feines Netz (links); grobes Netz (rechts): Isolinien der Temperatur nach 3 Stunden

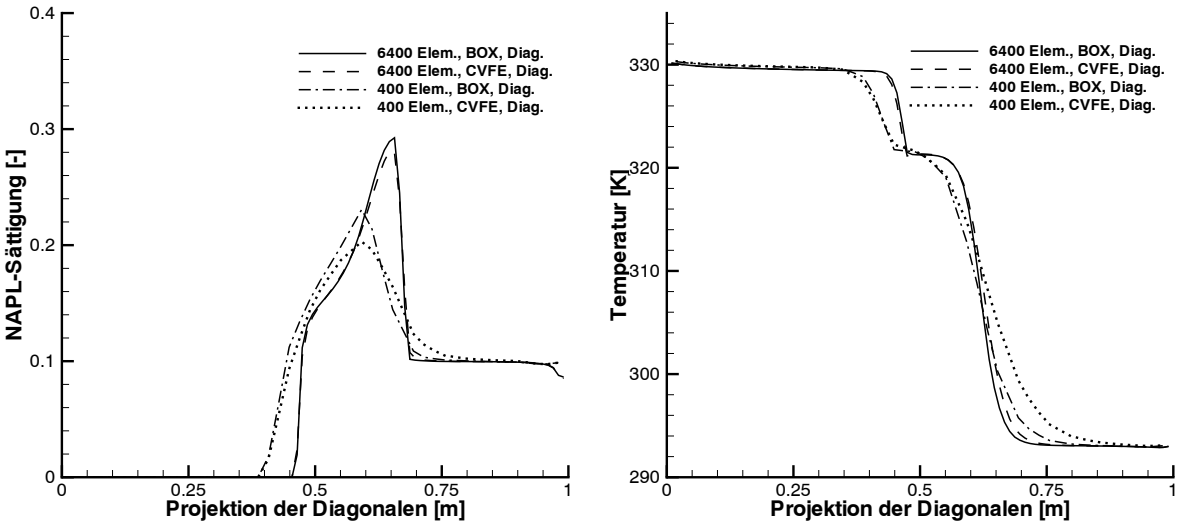

Abbildung 4.26: Verlauf von NAPL–Sättigung (links) und Temperatur (rechts) entlang der Diagonalen nach 3 Stunden

Box–Verfahren wird das NAPL langsamer in Richtung der Austrittsöffnung rechts oben transportiert. Dadurch reichert sich lokal mehr Masse an, sodass höhere Sättigungswerte erreicht werden. Man sieht des Weiteren, dass die Verläufe der NAPL–Sättigung auf dem groben Netz stärker von der Lösung auf dem feinen Netz abweichen als die der Temperatur. Diese Effekte lassen sich durch eine Betrachtung der dem System zugrunde liegenden Differentialgleichungen erklären (Kap. 3.1). Die Bilanzgleichungen besitzen einen hyperbolisch–parabolischen Charakter. Der parabolische Anteil ist auf diffusive Prozesse zurückzuführen, die bei den Massenbilanzen einen geringeren Beitrag liefern als bei der Energiebilanz. Die diffusive Ausbreitung thermischer Energie aufgrund von Konduktion liefert bei großen Temperaturgradienten und hohen Wärmeleitfähigkeiten einen wichtigen Beitrag in der Energiebilanz. Die Tendenz diffusiver Prozesse zum Ausgleich von Gradienten hat in diesem Fall zur Folge, dass die Temperatur eine relativ "gutmütige" Größe ist, deren Verteilung von der Wahl des Diskretisierungsverfahrens weit weniger abhängig ist als z.B. die Verteilung der Sättigungen. Während eine 9–Stern–Approximation (CVFE) die Diagonalströmung direkt erfassen kann, muss dies beim 5–Stern (Box) "um die Ecke" erfolgen. Dabei erzeugt das Box–Verfahren mit zunehmender Gitterweite verstärkt numerische Querdispersion. Die Abbildung des Diagonalflusses auf direktem Weg hat beim CVFE–Verfahren gleichzeitig zur Folge, dass numerische Dispersion längs der Strömungsrichtung bei Netzvergröberung stärkere Auswirkungen hat als beim Box–Verfahren, was sich z.B. in der schlechter wiedergegebenen Steilheit der Fronten von NAPL–Sättigung und Temperatur entlang der Diagonalen bemerkbar macht (Abb. 4.26).

Aus der Abb. 4.27 wird deutlich, dass entlang des Rands der Unterschied der beiden Diskretisierungsverfahren weniger ins Gewicht fällt als entlang der Diagonalen. Am Rand ist die Strömung dominierend parallel bzw. senkrecht zum Finite–Elemente–Gitter. Die Strömungsrichtung kann in diesem Fall auch durch die 5–Stern–Approximation direkt beschrieben werden.

4.4.2 Heterogenes poröses Medium: Küvettenexperiment

In diesem Abschnitt wird anhand des bereits in Kap. 4.3 ausführlich beschriebenen Küvettenexperiments der Einfluss der Diskretisierungsmethode bei einem heterogenen Permeabilitätsfeld dargestellt. Für den in Kap. 4.3.2 beschriebenen Sanierungsfall der Dampf-/Luft–Injektion wird gezeigt, dass Box- und CVFE–Verfahren signifikant verschiedene Verläufe der Sanierung produzieren. Das in Abb. 4.16 dargestellte Permeabilitätsfeld weist

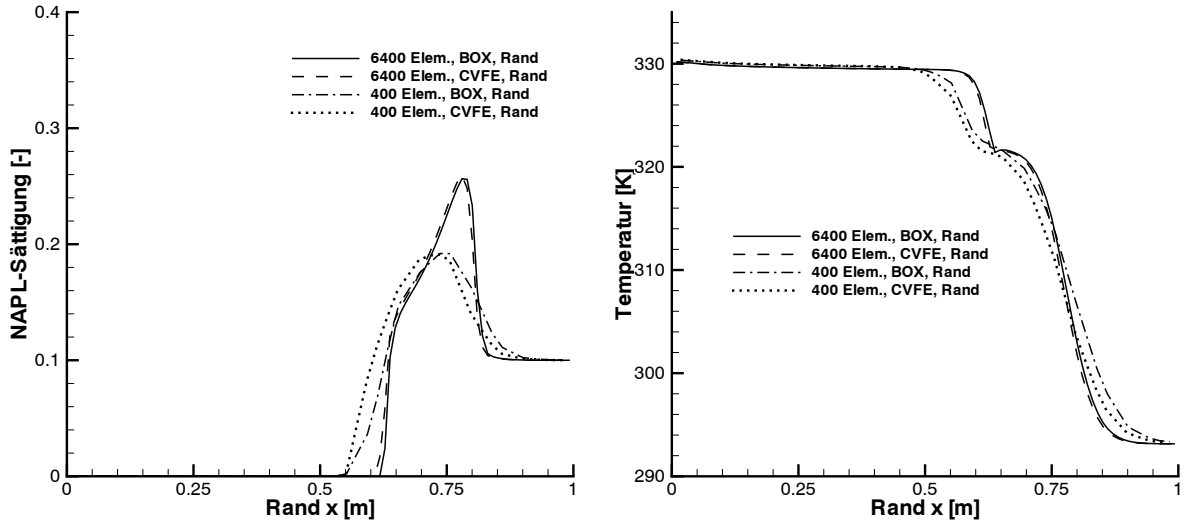

Abbildung 4.27: Verlauf von NAPL–Sättigung (links) und Temperatur (rechts) entlang des unteren bzw. linken Modellgebietsrandes nach 3 Stunden

horizontale Layering–Effekte auf, d.h. in horizontaler Richtung sind die stochastisch erzeugten Permeabilitätswerte stärker miteinander korreliert. Die Permeabilität wird bei der Berechnung der Flüsse zwischen zwei Elementknoten als harmonisches Mittel der Werte an den jeweils betrachteten Knoten ausgewertet. Dies bewirkt, dass, wenn auch nur einer der Knoten eine sehr geringe Permeabilität besitzt, der Fluss zwischen den beiden Knoten ebenfalls sehr klein ist. Bei arithmetischer Mittelung oder bei Interpolation der Knotenwerte im Element ist nicht gewährleistet, dass Flüsse in undurchlässige Bereiche hinein nicht stattfinden können.

Abb. 4.28 zeigt anschaulich den Einfluss der Diskretisierungsmethode auf die Approximation der Phasenflüsse in einem Element, dessen Knoten unterschiedliche Permeabilitäten besitzen. Die Strömungsrichtung ist von links nach rechts. Flüsse am Knoten 1 in Strömungsrichtung sind möglich zwischen den Knoten 1 und 2 sowie zwischen 1 und 3. Im Fall 1 weist der Knoten 2 eine geringe Permeabilität auf im Vergleich zu den anderen Knoten. Das Box–Verfahren ergibt deshalb aufgrund der 5–Stern–Approximation, dass der Phasenfluss in Strömungsrichtung sehr klein ist (Fluss_{12}). Beim CVFE–Verfahren kann jedoch der Fluss_{13} abgebildet werden und es ergibt sich dementsprechend eine andere Verteilung der Phasen im Element. Im Fall 2 besitzt der Knoten 3 eine geringe Permeabilität. Sowohl 5–Stern- als auch 9–Stern–Approximation sind in der Lage, den Fluss_{12} direkt zu beschreiben. Bedingt durch die Integration im Element ergibt sich jedoch (bei gleichen

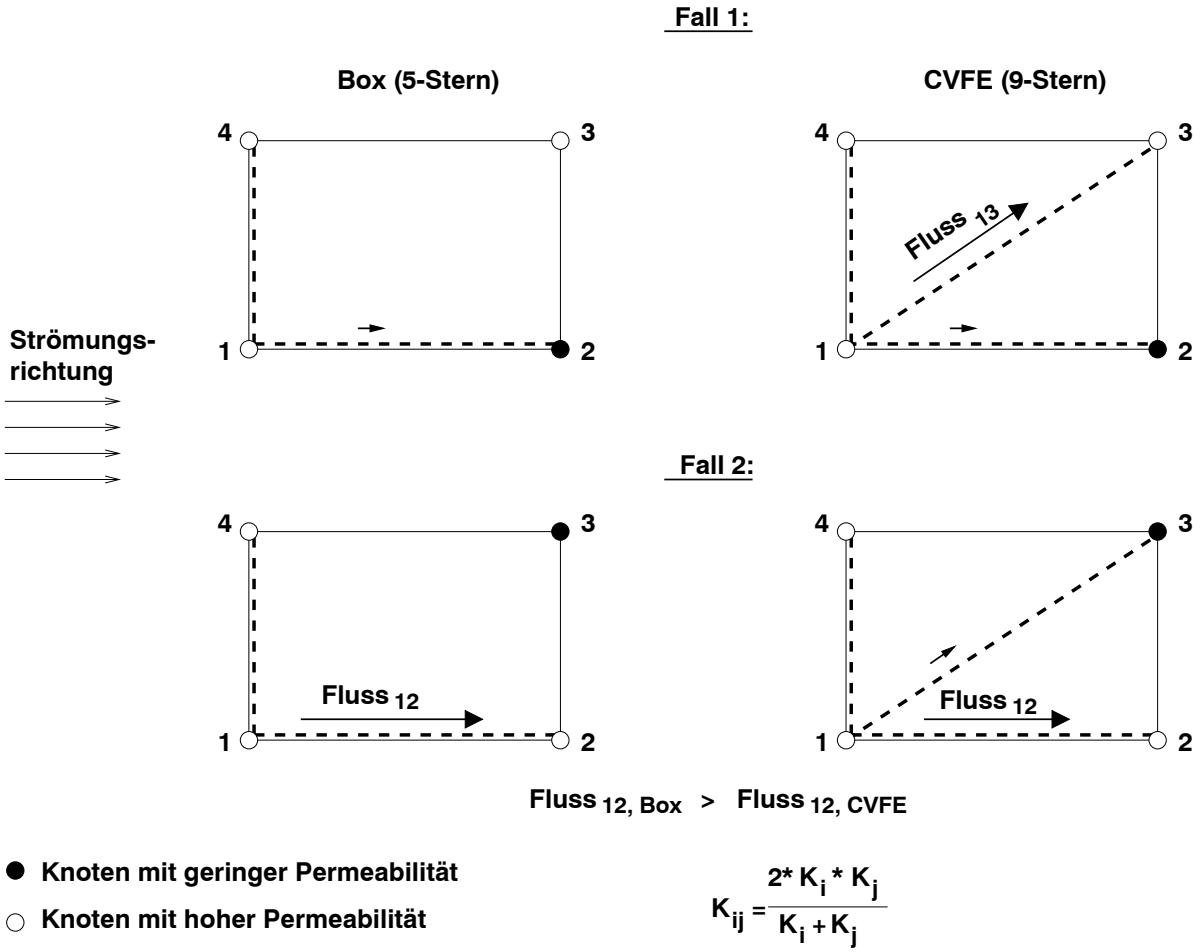

Abbildung 4.28: Approximation der Phasenflüsse bei unterschiedlichen Permeabilitäten im Element

linearen Ansatzfunktionen - vgl. Gl. 3.36 und 3.40), dass der $\text{Fluss}_{12,Box}$ größer ist als der $\text{Fluss}_{12,CVFE}$. Dies bedeutet, im Fall 1 transportiert das CVFE–Verfahren mehr Masse bzw. thermische Energie in Strömungsrichtung, während dies im Fall 2 entsprechend umgekehrt gilt.

In den Abb. 4.29 und 4.30 ist jeweils der Systemzustand in der Küvette nach 4700 s Dampf-/Luft–Injektion dargestellt. Man erkennt in der Abb. 4.29 unten, dass sich bei der Simulation mit dem Box–Verfahren zu diesem Zeitpunkt hinter der Kondensationsfront eine Insel mit NAPL ausgebildet hat. Gleichzeitig konnte das an der Front kondensierende NAPL bereits über den anfänglichen Kontaminationsbereich hinaus transportiert werden. Das CVFE–Verfahren liefert zum selben Zeitpunkt der Simulation eine Verteilung der NAPL–Phase, die eine deutlich kompaktere Form aufweist (Abb. 4.30 unten). Die Verteilung der Permeabilitäten in der Küvette ist sehr komplex. Die Erklärung der

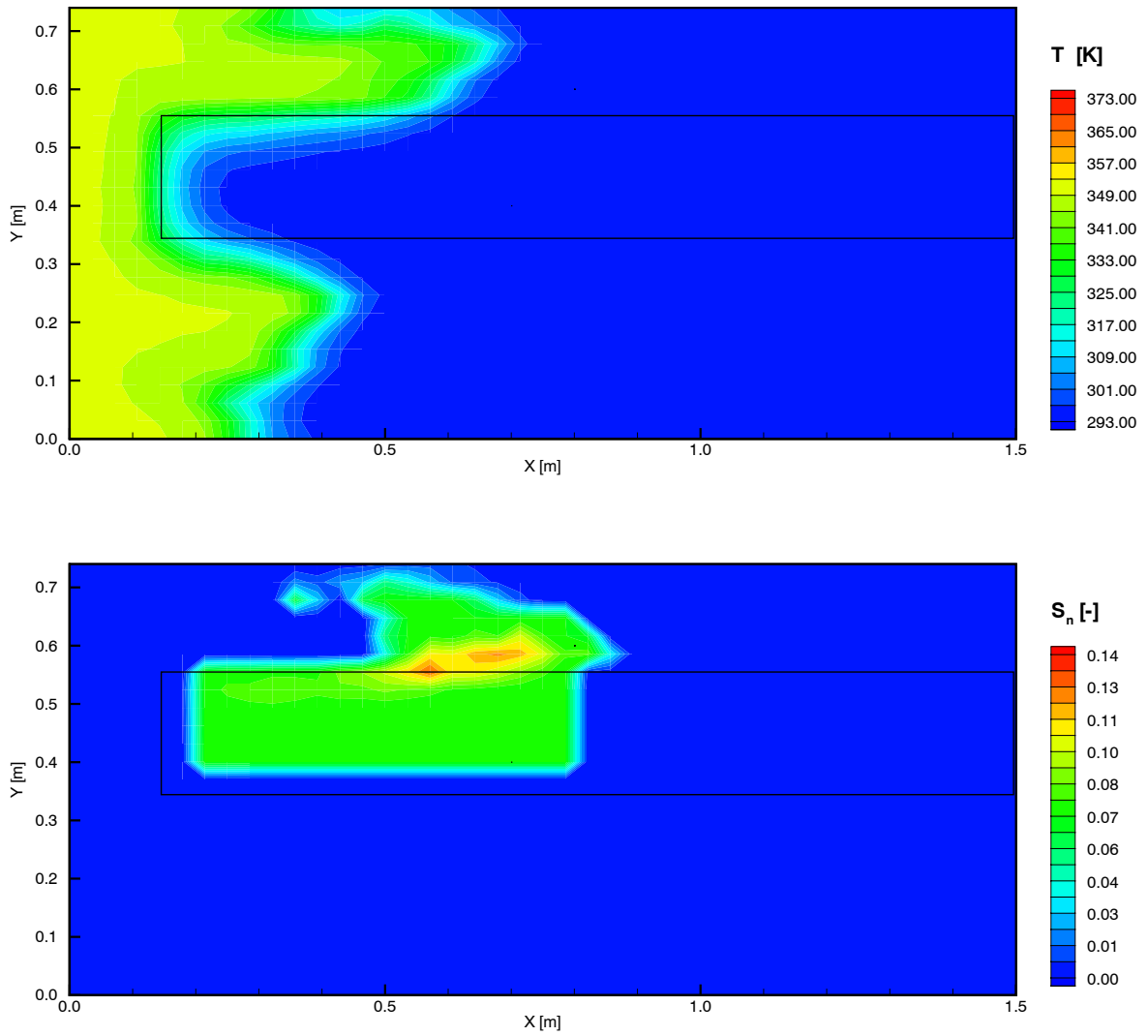

Abbildung 4.29: Box: Nach 4700 s Temperatur (oben) und NAPL–Sättigung (unten)

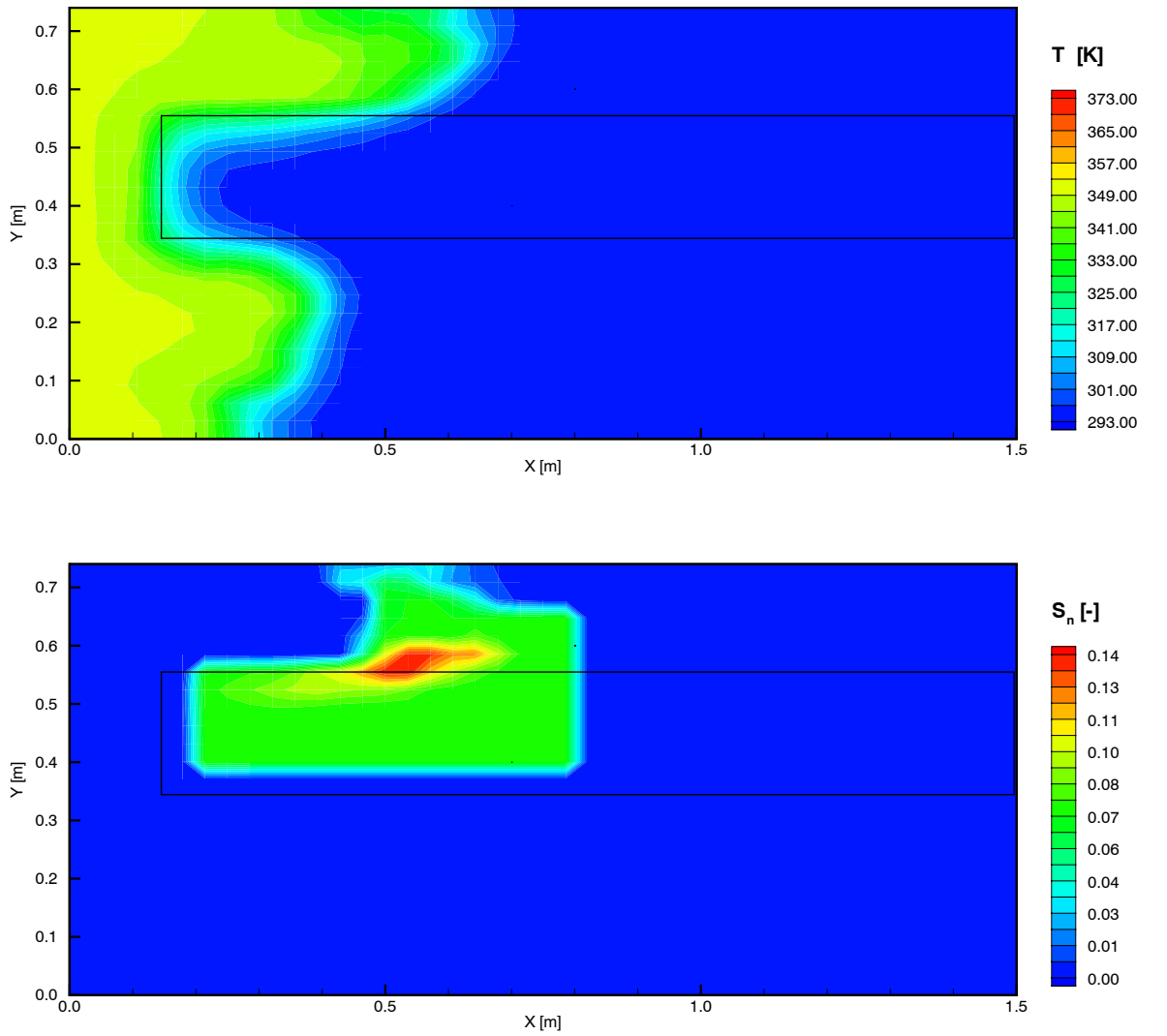

Abbildung 4.30: CVFE: Nach 4700 s Temperatur (oben) und NAPL–Sättigung (unten)

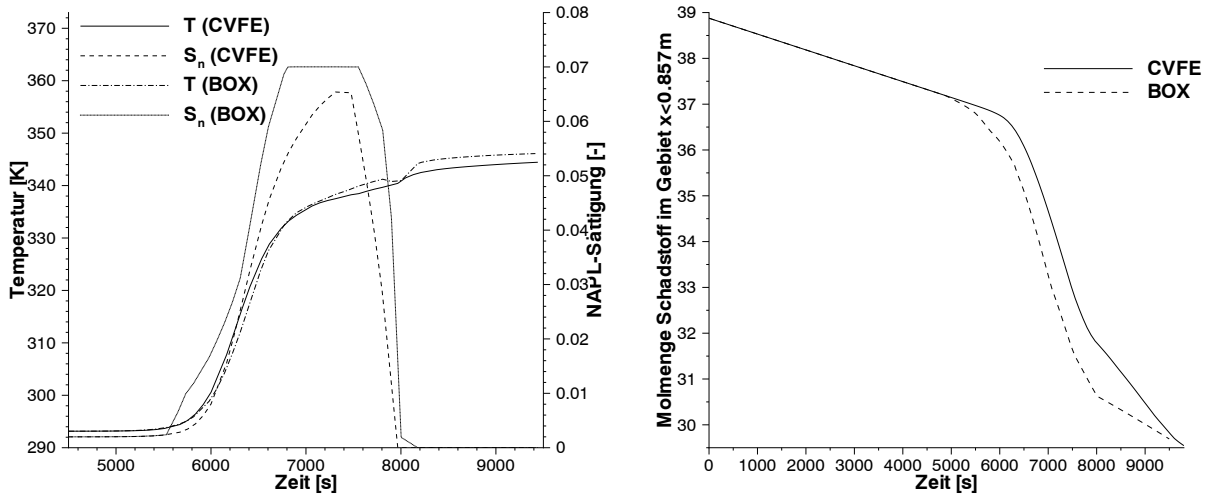

Abbildung 4.31: Links: Zeitlicher Verlauf von Temperatur und NAPL–Sättigung am Punkt (0.86/0.65). Rechts: Schadstoffaustrag aus dem Gebiet $x < 0.86$ m.

beobachteten Effekte mit Hilfe der in Abb. 4.28 beschriebenen Konstellationen ist nicht im Detail möglich. Es ist dennoch nachvollziehbar, dass das CVFE–Verfahren die NAPL–Masse im System kompakter beieinander hält. Durch die Nichtberücksichtigung der Diagonalflüsse erhöht sich bei der Verwendung des Box–Verfahrens für stochastische Permeabilitätsfelder die Wahrscheinlichkeit von numerischer Dispersion in den Richtungen, die durch die 5–Stern–Approximation abgebildet werden. Somit kann in der Küvettensimulation sowohl das Zurückbleiben von NAPL–Masse durch Fall 1–Konstellationen zustande kommen, wie auch die nach vorne ausbrechende Kondensationsfront entsprechend durch Fall 2–Konstellationen. Die diffusive Ausbreitung des kondensierenden Schadstoffdampfes zum oberen Rand hin ist beim CVFE–Verfahren stärker ausgeprägt als bei der Simulation mit dem Box–Verfahren. Auch dieser Effekt ist durch die Konstellation Fall 1 in Abb. 4.28 leicht verständlich. Die Temperaturverteilungen in den Abb. 4.28 und 4.30 (oben) zeigen, wie schon beim Fivespot–Problem im homogenen porösen Medium, dass die Temperatur eine verhältnismäßig gutmütige Größe ist, deren Verteilung durch den stärker diffusiven Charakter der Energieaustauschprozesse weniger von der Wahl des Diskretisierungsverfahren abhängig ist. Dennoch zeigt auch die mit dem CVFE–Verfahren berechnete Temperaturverteilung eine mehr kompakte und abgerundete Form als die mit dem Box–Verfahren erhaltene Verteilung.

Die lokalen Verläufe von NAPL–Sättigung und Temperatur am Punkt (0.86 m/0.65 m) sind in der Abb. 4.31 links aufgetragen. Bei Ankunft der Kondensationsfront an diesem

Beobachtungspunkt kann ein Anstieg von NAPL–Sättigung und Temperatur beobachtet werden. Beim Box–Verfahren steigt die Sättigung auf 0.07 an, sodass das NAPL an dieser Stelle mobil wird, was sich an dem plateauartigen Verlauf auf dem Niveau $S_n = 0.07$ erkennen lässt. Sobald der Schwellenwert von 0.07 erreicht ist, kann das NAPL durch den Einfluss der Schwerkraft nach unten strömen und die Sättigung steigt nicht mehr weiter an. Das CVFE–Verfahren ergibt für denselben Punkt einen maximalen Sättigungswert von $S_n \approx 0.065$, d.h. das NAPL wird an dieser Stelle nicht mobil. Wieder zeigt sich auch hier, dass der Temperaturverlauf bei beiden Verfahren gut übereinstimmt.
Der Massenaustrag von NAPL aus dem Modellgebiet erfolgt beim Box–Verfahren zunächst schneller (siehe Abb. 4.31 rechts), was eine Konsequenz der sich aus der 5–Stern–Approximation ergebenden numerischen Dispersion ist. Nach dem Austrag des Hauptfeldes der NAPL–Masse aus dem (schneller sanierten) Grobsandbereich der Küvette (ab ca. 8000 s) wird der Massenaustrag beim Box–Verfahren langsamer als beim CVFE–Verfahren. Es lässt sich ein *Tailing* beobachten, das aus der Sanierung der NAPL–Inseln hinter der Kondensationsfront herrührt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die Unterschiede der Simulationen mit Box- und CVFE–Verfahren für das heterogene Permeabilitätsfeld in der Küvette signifikanter bemerkbar machen als beim homogenen porösen Medium des Fivespot–Problems. Besonders die Inselbildung in der Sättigungsverteilung des NAPLs, welche stark durch advektive Transportprozesse (z.B. Schadstoffdampf in der Gasphase auf dem Weg zur Kondensationsfront) dominiert wird, kann in der Küvette als Beleg dafür gelten. Es wurde deutlich, dass die Wiedergabe der Temperaturverteilung weniger abhängig ist von der Wahl des Diskretisierungsverfahrens, was eine Folge des diffusiven Charakters der Wärmeleitung ist.

4.5 Modellrechnungen mit Mehrgitterlöser

In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen Modellrechnungen, die verschiedene Lösungsmethoden zur Lösung des linearen Problems aus Gl. (3.45) verwenden, durchgeführt. Damit soll untersucht werden, ob der Einsatz von Mehrgitterlösern auch im Fall der hier vorliegenden Mehrkomponentenformulierung die aus der Literatur bekannten Vorteile hinsichtlich schnellerer und effizienterer Lösung des linearen Problems mit sich bringt (z.B. Hackbusch, 1985 [48]). Es wurde dazu das bereits in Kap. 4.4.1 beschriebene Fivespot–Problem ausgewählt. Die physikalische Problemstellung umfasst also die

Sanierung eines NAPL–kontaminierten Modellgebiets durch eine Dampf-/Luft–Injektion. Es treten im Verlauf der Sanierung Phasenzustandswechsel von Zustand 1 (NWG) nach Zustand 6 (WG) auf (vgl. Abb. 3.5). Eine Lösung des Modellproblems mit Hilfe von geschachtelten Iterationen auf mehreren Gittern erfordert demzufolge die in Kap. 3.6 beschriebene Prolongation der Phasenzustände beim Transfer zwischen den Gittern.

Für das Fivespot–Problem werden folgende Kombinationen von Lösern für das lineare Problem miteinander verglichen:

1. Geschachtelte Iteration, Mehrgitter–V–Zyklus als Vorkonditionierer, Bi-CG-Stab–Löser auf dem feinsten Gitter, Direkter Löser als Grobgitterlöser (zur Berechnung der Korrektur auf dem gröbsten Gitter)
2. Wie Fall 1, jedoch geschachtelte Iteration nur zur Berechnung des ersten Zeitschritts
3. ILU als Vorkonditionierer, Bi-CG-Stab–Löser auf dem feinsten Gitter, geschachtelte Iteration nur zur Berechnung des ersten Zeitschritts
4. Direkter Löser auf dem feinsten Gitter, keine geschachtelte Iteration

Die Modellrechnungen wurden auf verschiedenen Verfeinerungsstufen durchgeführt. Das gröbste Gitter enthält 400 Elemente, die Verfeinerungsstufen 1, 2 und 3 dementsprechend 1600, 6400 und 25600 Elemente. Das Fivespot–Problem wurde jeweils bis zu einer Simulationszeit von 14400 s (4 h) gerechnet. Die Verwendung des direkten Lösers erbrachte bereits bei der ersten Verfeinerungsstufe (1600 Elemente) eine Erhöhung der Gesamtrechenzeit um etwa den Faktor 5 verglichen mit den anderen Fällen. Direkte Löser sind in der Regel für kleinere Modellprobleme sinnvoll; sie benötigen bei großen Gleichungssystemen jedoch zunehmend mehr Rechenzeit als iterative Löser. In den Tab. 4.8, 4.9 und 4.10 sind einige Kenngrößen aus den Modellrechnungen der Fälle 1 bis 3 aufgelistet. Es werden Abkürzungen verwendet, die zunächst kurz erläutert werden.

SIZE	Elementanzahl auf dem feinsten Gitter
avg. Δt	Durchschnittliche Zeitschrittlänge
EXECT	Benötigte Gesamtrechenzeit (*execution time*)
NLIT	Anzahl der benötigten nichtlinearen Iterationsschritte
LIT	Anzahl der benötigten linearen Iterationsschritte
AVG	= LIT/NLIT: Mittlere Anzahl der linearen Iterationsschritte pro

nichtlinearem Iterationsschritt

MAXLIT Maximale Anzahl der linearen Iterationsschritte während eines nichtlinearen Iterationsschritts

Tabelle 4.8: Simulationsparameter Fall 1

SIZE	avg. Δt	EXECT	NLIT	LIT	AVG	MAXLIT
1600	350	7561	317	582	1.84	4
6400	306.3	$3.48 \cdot 10^4$	615	1435	2.33	5
25600	248.9	$1.95 \cdot 10^5$	1172	3083	2.63	5
102400	181.2	$1.27 \cdot 10^6$	2277	6368	2.80	5

Tabelle 4.9: Simulationsparameter Fall 2

SIZE	avg. Δt	EXECT	NLIT	LIT	AVG	MAXLIT
1600	254.8	8126	252	765	3.04	5
6400	121.3	$6.28 \cdot 10^4$	526	2072	3.94	6
25600	54.7	$5.16 \cdot 10^5$	1160	4781	4.12	6
102400	19.5	$5.25 \cdot 10^6$	3056	12265	4.01	7

Tabelle 4.10: Simulationsparameter Fall 3

SIZE	avg. Δt	EXECT	NLIT	LIT	AVG	MAXLIT
1600	254.8	8288	252	12307	48.84	70
6400	121.3	$9.42 \cdot 10^4$	526	50505	96.02	141
25600	54.7	$1.18 \cdot 10^6$	1160	207033	178.48	318

Die durchschnittliche Zeitschrittlänge ist im Fall 1 (geschachtelte Iteration in allen Zeitschritten) mit zunehmender Verfeinerung wesentlicher größer als in den beiden anderen Fällen. Als maximale Zeitschrittlänge wurde jeweils $\Delta t = 350$ s vorgegeben. In MUFTE_UG ist eine automatische Zeitschrittsteuerung implementiert, bei der eine Halbierung der Zeitschrittlänge vorgenommen wird, wenn die Lösung nicht konvergiert. Eine Verringerung der Ortsschrittweite geht normalerweise einher mit einer Verringerung der Zeitschrittlänge. Durch die geschachtelte Iteration kann jedoch auf den feineren Gittern ein verbesserter Startwert für die Iteration erzielt werden, sodass eine bessere Konvergenz

erreicht werden kann, was wiederum größere Zeitschritte zulässt. Die Abhängigkeit des Rechenaufwands von der Verfeinerungsstufe wird vom Mehrgitterverfahren annähernd wie für den Fall elliptischer Probleme erreicht. Konvergenz sollte unabhängig von der Verfeinerungsstufe erzielt werden (unabhängig von der Ortsschrittweite - siehe S. 87), d.h. der Rechenaufwand müsste proportional zur Anzahl der Knoten (Anzahl der Unbekannten) ansteigen, mit anderen Worten, der Wert AVG sollte asymptotisch konstant bleiben. Jedoch ist das Verhältnis von linearen zu nichtlinearen Iterationsschritten (AVG) ist im Fall 1 deutlich besser als im Fall 2. Der Grund dafür ist vermutlich darin zu suchen, dass im Falle geschachtelter Iterationen bessere Startwerte für die Iterationen gegeben sind. Mit zunehmender Verfeinerung (SIZE) wirkt sich dieses Verhalten auch auf die zur Simulation benötigte Gesamtrechenzeit (EXECT) aus. Bei einer Elementanzahl von 1600 liegt die Rechenzeit in allen drei Fällen in derselben Größenordnung (ca. 8000 s). Je mehr Verfeinerungsstufen verwendet werden, umso mehr kann durch die Verwendung des Mehrgitterverfahrens bzw. zusätzlich noch geschachtelte Iteration Rechenzeit eingespart werden im Vergleich zu klassischen Iterationsmethoden wie z.B. ILU (Fall 3). Die ILU/CG–Methode (Fall 3) bestätigt das in Gl. (3.47) beschriebene Konvergenzverhalten. Die maximale Anzahl an linearen Iterationsschritten (MAXLIT) während eines einzigen Newton–Schrittes verdoppelt sich grob mit jeder Verfeinerungsstufe, während sie für die Fälle 1 und 2 etwa konstant bleibt. Der Rechenaufwand pro Mehrgitterschritt ist etwa vierfach größer als bei einem ILU/CG–Schritt. Dies stellt jedoch nur für niedrige Verfeinerungsstufen einen Nachteil dar. Da das Konvergenzverhalten der Mehrgittermethode hier annähernd lehrbuchmäßig beobachtet werden konnte, wird der höhere Aufwand mit zunehmender Netzverfeinerung mehr als aufgewogen und liefert eine signifikante Einsparung von Rechenzeit.

Für das Fivespot–Problem konnte gezeigt werden, dass Mehrgitterverfahren auch für Mehrkomponenten–Formulierungen mit Primärvariablensubstitution erfolgreich verwendet werden können. Eine weitere Verbesserung des Konvergenzverhaltens bei Verwendung geschachtelter Iterationen ist noch zu erwarten, wenn die in Abb. 3.5 skizzierte Prolongation der Phasenzustände dahingehend erweitert wird, dass die Strömungsrichtungen der Phasen mitberücksichtigt werden. Es ist damit ein wichtiger Schritt gelungen, um auch für diese sehr komplexen physikalischen Systeme und die sich daraus ergebenden mathematischen Probleme den Einsatz von schnellen und effizienten Lösungsverfahren möglich zu machen. Dies ist gleichwohl die Voraussetzung, um realitätsnahe Fragestellungen im Feldmaßstab überhaupt erst mit vertretbarem Zeitaufwand numerisch modellieren zu können. Durch die Parallelisierung des Programmbaukastens UG ist zudem die

Möglichkeit gegeben, große Modellprobleme mit sehr vielen Unbekannten in relativ kurzer Zeit zu berechnen. Die Parallelisierung des entwickelten Moduls für nichtisotherme Mehrphasen–Mehrkomponenten–Strömungen in porösen Medien war nicht Bestandteil dieser Arbeit. Dieser Schritt kann jedoch durch die Struktur in UG und entsprechende Vorarbeiten (z.B. Bastian, 1996 [11]; Birken & Bastian, 1994 [20]) leicht vollzogen werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Bei der thermischen Sanierung NAPL–kontaminierter Standorte, z.B. durch Injektion von Wasserdampf und/oder Heißluft, treten nichtisotherme Mehrphasenprozesse auf, die in einem Modell durch eine Betrachtung der Strömungs- und Transportprozesse als Mehrkomponentensystem beschrieben werden können. Dabei ist der Austausch thermischer Energie zwischen den Phasen untereinander und auch dem porösen Medium selbst, wie auch der Übergang von Massekomponenten zwischen den Phasen zu berücksichtigen. Die vorliegende Arbeit behandelt die numerische Simulation derartiger physikalischer Vorgänge in porösen Medien. Ausgehend von der Problemstellung wird die Entwicklung eines konzeptionellen Modells (Kap. 2) sowie die Umsetzung der daraus resultierenden mathematischen Gleichungen und dazu erforderlichen Diskretisierungs- und Lösungsmethoden in numerische Algorithmen dargestellt (Kap. 3). Anschließend wird in Kap. 4 die Fähigkeit des erstellten numerischen Modells überprüft, Problemstellungen in natürlichen Systemen zu simulieren (Vergleich mit Laborexperimenten); außerdem werden Unterschiede der Diskretisierungsverfahren *BOX* und *CVFE* sowie die Anwendbarkeit des in dieser Arbeit für Mehrkomponentenformulierungen erweiterten Mehrgitterverfahrens diskutiert.

Die wichtigsten aus der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse werden nachfolgend noch einmal im Überblick erläutert:

- Das konzeptionelle Modell wird so formuliert, dass eine prozessadaptive Beschreibung des Systems je nach vorliegendem Phasenzustand möglich ist. Die dafür notwendigen thermodynamischen, physikalischen und hydraulischen Grundlagen wurden erarbeitet und detailliert dargestellt.

- Unter der Annahme lokalen thermodynamischen Gleichgewichts kann eine Energiegleichung für das gesamte fluidgefüllte poröse Medium formuliert werden. Die Massenbilanzgleichungen werden pro Komponente aufgestellt, sodass die Beschreibung von Massentransfer zwischen den Phasen in der Formulierung implizit enthalten ist.

- Zur Diskretisierung der Mehrphasendifferentialgleichungen werden wahlweise die beiden Verfahren BOX (Teilgebietkollokations–Finite–Volumen–Methode) und CV-FE (Kontrollierte–Volumen–Finite–Elemente–Methode) verwendet. Für die Diskretisierung der Zeit wird ein voll implizites Euler–Verfahren eingesetzt. Die stark nichtlinearen Eigenschaften der Gleichungen, die im Wesentlichen aus den sättigungsabhängigen makroskaligen Beziehungen des Kapillardrucks und der Relativen Permeabilität herrühren, werden durch Anwendung eines Newton–Raphson–Verfahrens linearisiert, wobei die Ableitungen nach den Unbekannten durch numerische Differentiation gebildet werden. Die Zeitschrittsteuerung bei der numerischen Simulation ist an das Konvergenzverhalten des Newton–Raphson–Verfahrens gekoppelt.

- Die mathematische Beschreibung des Systems erfordert eine an den Phasenzustand angepasste Wahl der Primärvariablen, um das jeweils lokal vorliegende physikalische System vollständig beschreiben zu können. Dazu wurde ein Algorithmus zur Substitution der Primärvariablen entwickelt und implementiert. Es werden Substitutionskriterien definiert, um einen Phasenzustandswechsel z.B. infolge einer Veränderung des thermodynamischen Systemzustandes oder durch einen Verdrängungsvorgang anzuzeigen.

- Zur schnellen Lösung der Differentialgleichungssysteme sind Mehrgitterverfahren eine vielversprechende Methode, da sie eine von der Schrittweite der Ortsdiskretisierung unabhängige Konvergenzrate aufweisen. Dieses Verhalten kann jedoch nur für symmetrische und positiv definite Matrizen (aus elliptischen Modellgleichungen) und nicht für die hier vorliegenden vollgekoppelten Mehrphasengleichngen nachgewiesen werden. Aufbauend auf den Arbeiten von Bastian, der die Mehrgittermethode innerhalb des Programmsystems MUFTE_UG zur Vorkonditionierung der Mehrphasengleichungssysteme erfolgreich einsetzen konnte, wird in dieser Arbeit die Weiterentwicklung des Verfahrens für Mehrkomponentenformulierungen mit adaptiver Wahl der Primärvariablen dokumentiert. Die dafür erforderlichen Erweiterungen beinhalten Prolongationen der Grobgitterkorrekturen, die von den Phasenzuständen der Grobgitterknoten abhängig zu formulieren sind, sowie - bei Verwendung geschachtelter Iterationen - Prolongationen der Phasenzustände selbst. Am

Beispiel des Fivespot–Problems konnten mit dem erweiterten Mehrgitterverfahren gute Konvergenzeigenschaften und damit, je nach Größe des Modellproblems, erhebliche Einsparungen bei der Gesamtrechenzeit erzielt werden.

- Eine vollständige Verifikation des entwickelten Modells ist nicht möglich, da für die Vielzahl möglicher Phasenkombinationen keine analytischen Lösungen existieren. Anhand des Heatpipe–Effekts konnte jedoch für den Fall eines Zweiphasen–Zweikomponenten- (Wasser–Gas)–Systems eine hervorragende Übereinstimmung des numerischen Modells mit der semianalytischen Lösung erzielt werden.

- Um die Anwendbarkeit des Modells für praxisnahe Problemstellungen in natürlichen Systemen zu überprüfen und besser bewerten zu können, werden numerische Modelle mit kontrollierten Laborexperimenten verglichen. Bei der Simulation eines eindimensionalen Dampfinjektionsexperiments in einer Laborsäule konnten die wesentlichen physikalischen Prozesse vom Modell gut wiedergegeben und identifiziert werden. Das Fortschreiten der stabilen Dampffront in der Säule sowie das Niveau der Siedetemperatur des NAPL–Wasser–Gemischs wurden sehr gut reproduziert. Die Länge des Temperaturplateaus wurde jedoch zunächst signifikant überschätzt. Es wurde deshalb mit dem Programm iTOUGH2 mit Hilfe Inverser Modellierung eine Parameterbestimmung und Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dabei zeigte sich u.a., dass Hysterese–Effekte, die im Modellkonzept nicht berücksichtigt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit für die Abweichung der Simulationsergebnisse von den Messdaten im Experiment verantwortlich sind. Eine Einbeziehung solcher Effekte ist jedoch mit einer zusätzlichen Zahl von Modellparametern verbunden, deren Bestimmung bei der praktischen Anwendung im Regelfall große Probleme bereitet und oft nicht vollständig möglich ist. Der Einsatz des Modells zu Prognosezwecken erfordert deshalb vom Anwender gute Kenntnisse über die Strömungsprozesse und die Unsicherheiten der Parameter, um die Aussagekraft einer Berechnung bewerten zu können.

- Bei der Inversen Modellierung des Säulenexperiments wurden Daten reproduziert, die steile Fronten enthielten (Temperaturanstieg durch die Dampffront). Durch die bereits bei kleinen Abweichungen zwischen Beobachtung und Simulation entstehenden großen Residuen wird der Algorithmus zur Minimierung der Zielfunktion auf die Übereinstimmung im Bereich der Fronten konzentriert. Um die Dominanz der Dampffront bei der hier durchgeführten Inversen Modellierung zu verringern, wurden die Datenteilmengen unterschiedlich gewichtet, d.h. z.B. im Bereich des Tempe-

raturplateaus wurde eine höhere Messgenauigkeit angenommen als im Bereich der den Temperatursensor passierenden Dampffront.
Anzahl und Auswahl der möglichen Schätzparameter sind abhängig von den zur Verfügung stehenden Beobachtungsdaten, je nach Sensitivität und Korrelationen der Parameter.

- Die Untersuchung verschiedener Sanierungsstrategien (Dampf-, Luft- oder kombinierte Dampf-/Luft–Injektion) in einer zweidimensionalen Küvette mittels einer numerischen Studie konnte wesentliche Prozesse und Effekte, die bei den Sanierungsfällen auftreten, deutlich machen. Daraus lässt sich zeigen, dass bei einer kombinierten Injektion von Wasserdampf und Luft die Vorteile beider Injektionsmedien ausgenutzt werden können. Mit dem Dampf kann dabei effizient thermische Energie in den Boden eingebracht werden, während die nicht–kondensierbare Luft entsprechend der Dampfdruckverhältnisse den evaporierten Schadstoffdampf aufnehmen und zur Extraktionsstelle transportieren kann. Das unerwünschte Absinken von kondensiertem NAPL an der Dampffront kann somit beeinflusst und bestenfalls verhindert werden.

- Die Auswirkungen der unterschiedlichen Wahl der Diskretisierungsmethode (BOX/CVFE) wurden anhand eines Beispiels mit homogenem porösen Medium sowie eines Beispiels mit heterogenem, stochastisch erzeugtem Permeabilitätsfeld untersucht. Im Fall der dafür verwendeten Rechteckgitter kann das CVFE–Verfahren wegen der ihm zu Grunde liegenden 9–Stern–Approximation Flüsse in Diagonalenrichtung zwar "direkter" abbilden als das BOX–Verfahren (5–Stern), ist dadurch aber bei gröberen Gittern auch verstärkt anfällig für numerische Dispersion in dieser Richtung.
  Die Temperaturverteilung ist weniger abhängig von der Wahl des Diskretisierungsverfahrens als die Sättigungsverteilungen. Durch die diffusive Eigenschaft der Wärmeleitung wird die Temperatur zu einer in diesem Zusammenhang relativ "gutmütigen" Größe.

Ausblick:
Weiterer Forschungsbedarf besteht vor allem hinsichtlich der Robustheit des Primärvariablensubstitutionsalgorithmus und in diesem Zusammenhang auch hinsichtlich des dafür erweiterten Mehrgitterverfahrens. Die Arbeit hat gezeigt, dass die diesbezüglichen Weiterentwicklungen für die hier schwerpunktmäßig untersuchten und simulierten

Dampfinjektions- bzw. Sanierungsszenarien gut funktionieren. Besonders jedoch das Erscheinen von Phasen als Folge advektiver Verdrängungsprozesse kann in manchen Fällen zu numerischen Problemen führen. Wenn die Startwerte zu Beginn einer Iteration - z.B. durch eine zu große Wahl des Zeitschritts - zu weit von der späteren Lösung abweichen, kann ein Phasenwechsel vom Algorithmus fälschlicherweise angezeigt werden und somit die Konvergenz innerhalb des Zeitschritts möglicherweise verhindern. Hier müssen deshalb zukünftig noch robustere Methoden zur Erkennung und algorithmischen Umsetzung von Phasenzustandswechseln erarbeitet werden.

Die Implementierung von Konzepten zur Berücksichtigung von Hysterese–Effekten ist erforderlich. Hier besteht aber vor allem noch Bedarf bei der experimentellen Bestimmung der dafür notwendigen Modellparameter bzw. ihrer funktionalen Abhängigkeiten (z.B. Einfluss der Temperatur).

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programmmodul zur Simulation nichtisothermer Mehrphasenprozesse in porösen Medien stellt die Grundlage dar für verschiedene gegenwärtig laufende Forschungsarbeiten. Zur Simulation von Ausgasungsprozessen in geklüftet–porösen Medien, z.B. im Nahbereich eines Endlagers für hochkontaminierte (radioaktive) Abfälle oder Methanausgasung in submarinen Aquiferen, werden ebenfalls Mehrkomponentenkonzepte benötigt, die auch den Einfluss thermischer Effekte beschreiben können.

Literaturverzeichnis

[1] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surface*. Wiley, New York, 4. Auflage, 1982.

[2] A.E. Adenakan, T.W. Patzek, und K. Pruess. Modeling of Multiphase Transport of Multicomponent Organic Contaminants and Heat in the Subsurface: Numerical Model Formulation. *Water Resour. Res.*, 29:3727–3740, 1993.

[3] J. Allen, J. Ewing, J. Braun, und R. Helmig. Scale Effects in Multiphase Flow Modelling. Monterey, CA, 1998. First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.

[4] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996.

[5] K. Aziz, A.B. Ramesh, und P.T. Woo. Fourth SPE Comparative Solution Project: Comparison of steam injection simulators. *Journal of Petroleum Technology*, 1987.

[6] K. Aziz und A. Settari. *Petroleum Reservoir Simulation*. Applied Science Publishers, London, 1979.

[7] W. Bächle. Transportphänomene in porösen Medien. Diplomarbeit, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996.

[8] H.D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 1998.

[9] B. Barczewski und H.-P. Koschitzky. The VEGAS Research Facility. Technical equipment and research projects. In H. Kobus, B. Barczewski, und H.-P. Koschitzky, Hrsg., *Groundwater and Subsurface Remediation*, S. 129–157. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.

[10] A. Bardossy. *Stochastische Modelle zur Beschreibung der raum–zeitlichen Variabilität des Niederschlags*. Dissertation, Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, 1993.

[11] P. Bastian. *Parallele Adaptive Mehrgitterverfahren.* Teubner Verlag, Stuttgart, 1996.

[12] P. Bastian. Numerical Computation of Multiphase Flows in Porous Media. Habilitationsschrift vorgelegt an der Technischen Fakultät der Christian–Albrechts–Universität Kiel, 1999.

[13] P. Bastian, K. Birken, S. Lang, K. Johannsen, N. Neuss, H. Rentz-Reichert, und C. Wieners. UG: A flexible software toolbox for solving partial differential equations. In *Computing and Visualization in Science 1*, S. 27–40. Springer Verlag, 1997.

[14] P. Bastian und R. Helmig. Efficient Fully-Coupled Solution Techniques for Two Phase Flow in Porous Media. Parallel Multigrid Solution and Large Scale Computations. *Adv. Water Resour.*, 23:199–216, 1999.

[15] J. Bear. *Dynamics of Fluids in Porous Media.* Elsevier, New York, 1972.

[16] J. Bear und Y. Bachmat. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media.* Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990.

[17] C. Betz. *Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen in-situ Sanierungstechnologie.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1997.

[18] C. Betz und A. Färber. Dekontamination stark verunreinigter Böden mittels Dampfinjektion in Laboruntersuchungen. Forschungsbericht 96/17 (HG 233), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996.

[19] C. Betz, A. Färber, und R. Schmidt. Lab and technical scale experiments for NAPL removal by steam injection into porous media. In *Proceedings of theme C, 27th IAHR Congress*, S. 101–106, San Francisco, USA, 1997.

[20] K. Birken und P. Bastian. *Dynamic Distributed Data - Spezifikation und Funktionalität.* RUS, Universität Stuttgart, 1994.

[21] C. Braun. *Ein Upscaling–Verfahren für Mehrphasenströmungen in porösen Medien.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2000.

[22] A.N. Brooks und A.T. Corey. Hydraulic Properties of Porous Media. In *Hydrol. Pap.* Fort Collins, Colorado State University, 1964.

[23] N.T. Burdine. Relative permeability calculations from pore–size distribution data. Forschungsbericht, Petroleum Transactions, AIME, 1953.

[24] J. Carrera und S.P. Neuman. Estimation of aquifer parameters under transient and steady state conditions. *Water Resour. Res.*, 22(2):199–242, 1986.

[25] M.A. Celia und P. Binning. A Mass Conservative Numerical Solution for Two–Phase Flow in Porous Media With Application to Unsaturated Flow. *Water Resour. Res.*, 28:2819–2828, 1992.

[26] T.J. Chung. *Finite Elemente in der Strömungsmechanik.* Carl Hanser Verlag, München, 1983.

[27] H. Class. Numerical Simulation of Non-Isothermal Steam Injection Processes in NAPL-Contaminated Porous Media. In *Proceedings of the 28th IAHR Congress*, Graz, 1999.

[28] K.H. Coats. Simulation of steamflooding with distillation and solution gas. *Society of Petroleum Engineers Journal*, October 1976.

[29] K.H. Coats, W.D.G. Chieh Chu, und B.E. Marcum. Three–dimensional simulation of steamflooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, December 1974.

[30] J. Croisé, R. Helmig, und H. Sheta. Numerical Simulation of NAPL-Infiltration and Redistribution Processes in Unsaturated Heterogeneous Porous Media. *Groundwater Quality: Remediation and Protection (GQ' 95)*, 1995. IAHS Publication N0. 225.

[31] E. Ditterich. Wirbel um den Bodenschutz. *Umweltmagazin Nr. 4*, April 1996. Vogel Verlag, Würzburg.

[32] M. Emmert. *Numerische Simulation von isothermen/ nichtisothermen Mehrphasenprozessen unter Berücksichtigung der Veränderung der Fluideigenschaften.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1997.

[33] R.W. Falta, K. Pruess, S. Finsterle, und A. Battistelli. T2VOC User's Guide. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1995. LBL-36400.

[34] R.W. Falta, K. Pruess, I. Javandel, und P.A. Witherspoon. Numerical Modeling of Steam Injection for the Removal of Nonaqueous Phase Liquids From the Subsurface. 1. Numerical Formulation. *Water Resour. Res.*, 28,2:433–449, 1992.

[35] A. Färber. *Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen in-situ Sanierungstechnologie.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1997.

[36] A. Färber und C. Betz. Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung (TUBA): Planung, Aufbau und Messtechnik der Versuchsstände. Forschungsbericht 95/8 (HG 217), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1995.

[37] A. Färber und C. Betz. Experimentelle Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab (VEGAS) zur nichtisothermen Zweiphasenströmung bei der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung. Forschungsbericht 96/18 (HG 234), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996.

[38] A. Färber und C. Betz. Laboruntersuchungen zur nichtisothermen Zweiphasenströmung bei der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung. Forschungsbericht 96/16 (HG 232), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996.

[39] I. Fatt und W.A. Klikoff. Effect of fractional wettability on multiphase flow through porous media. *AIME Transactions*, 216:246, 1959.

[40] S. Finsterle. *Inverse Modellierung zur Bestimmung hydrogeologischer Parameter eines Zweiphasensystems.* Dissertation, Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der ETH Zürich, 1993. Mitteilungsheft Nr. 121.

[41] S. Finsterle. iTOUGH2 Command Reference. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1999. LBNL-40041.

[42] S. Finsterle. iTOUGH2 Sample Problems. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1999. LBNL-40042.

[43] S. Finsterle. iTOUGH2 User's Guide. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1999. LBNL-40040.

[44] S. Finsterle und J. Najita. Robust estimation of hydrogeologic model parameters. *Water Resour. Res.*, 34(11):2939–2947, 1998.

[45] P.A. Forsyth. Three dimensional modeling of steam flush for DNAPL site remediation. Forschungsbericht, Dep. of Computer Science, University of Waterloo, 1993. CS-93-56.

[46] S.K. Garg und J.W. Pritchett. On pressure–work viscous dissipation and the energy balance relation for geothermal reservoirs. *Adv. Water Resour. 1*, S. 41–47, 1977.

[47] S.A. Grant und A. Salehzadeh. Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions. *Water Resour. Res.*, 32(2):261–270, 1996.

[48] W. Hackbusch. *Multi–grid methods and applications.* Springer Verlag, Berlin, 1985.

[49] W. Hackbusch. *Iterative Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme.* Teubner Verlag, Stuttgart, 1993.

[50] S.M. Hassanizadeh und W.G. Gray. Thermodynamic Basis of Capillary Pressure in Porous Media. *Water Resour. Res.*, 29(10):3389–3405, 1993.

[51] R. Helmig. *Theorie und Numerik der Mehrphasenströmungen in geklüftet–porösen Medien.* Dissertation, Institut für Strömungsmechanik und Elektronisches Rechnen im Bauwesen, Universität Hannover, Bericht Nr. 34, 1993.

[52] R. Helmig. Einführung in die Numerischen Methoden der Hydromechanik. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996. Mitteilungen Heft 86.

[53] R. Helmig. *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface - A Contribution to the Modeling of Hydrosystems.* Springer Verlag, 1997.

[54] R. Helmig, P. Bastian, H. Jakobs, und V. Reichenberger. Multiphase Multicomponent Processes in Fractured Porous Media. Forschungsbericht, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2000. (in Vorbereitung).

[55] R. Helmig, C. Braun, und M. Emmert. *MUFTE – A numerical model for the simulation of multiphase flow processes in porous and fractured–porous media – nonisothermal twophase–twocomponent module.* Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1996. Programmdokumentation.

[56] R. Helmig, H. Class, A. Färber, und M. Emmert. Heat transport in the unsaturated zone - comparison of experimental results and numerical simulations. *Journal of Hydraulic Research*, 36(6):933–962, 1998.

[57] R. Helmig, H. Class, R. Huber, H. Sheta, R. Ewing, R. Hinkelmann, H. Jakobs, und P. Bastian. Architecture of the Modular Program System MUFTE_UG for Simulating Multiphase Flow and Transport Processes in Heterogeneous Porous Media. *Mathematische Geologie*, 2, 1998.

[58] R. Helmig und R. Huber. Comparison of Galerkin-type discretization techniques for two-phase flow in heterogeneous porous media. Forschungsbericht, Universität Stuttgart, 1996. SFB 404 Bericht 96/11.

[59] R. Hinkelmann, H. Sheta, H. Class, und R. Helmig. A Comparison of Different Model Concepts for Salt Water Intrusion Processes. *ModelCARE 99*, 1999. Zürich, Schweiz.

[60] R. Huber. *Immiscible and Compositional Multiphase Flow and Transport in Heterogeneous Porous Media: Modelling, Formulation, and Numerical Simulation.* Dissertation, Institut für ComputerAnwendungen im Bauingenieurwesen, TU Braunschweig, 1999.

[61] P.S. Huyakorn und G.F. Pinder. *Computational Methods in Subsurface Flow.* Academic Press, London, 1983.

[62] International Formulation Committee. A formulation of the thermodynamic properties of ordinary water substance. Forschungsbericht, IFC Sekretariat, Düsseldorf, Germany, 1967.

[63] W. Kinzelbach. *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.* In Schriftenreihe Wasser Abwasser, Band 2, 1992. Oldenbourg Verlag, München Wien.

[64] H. Kobus. Technische Hydromechanik. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1992. Arbeitsunterlagen zur Grundfachvorlesung.

[65] H. Kobus. Grundwasserhydraulik. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1995. Arbeitsunterlagen zur Vertiefervorlesung.

[66] M. Krafczyk und E. Rank. A parallelized lattice-gas solver for transient Navier-Stokes-flow: Implementation and simulation results. *Int. J. for Numer. Meth. in Eng.*, 38(8):1243–1258, 1995.

[67] B.H. Kueper und E.O. Frind. Numerical Modelling of Multiphase/Multicomponent Flow and Transport in Porous Media: An Overview. Paper, presented at Int. Assoc. Hydrogeol. Conf. on Subsurface Contamination by immiscible Fluids , Calgary, Alberta, 1990.

[68] I. Kuwalefsky. Unterschiedliche Raumdiskretisierungsansätze zur numerischen Modellierung nichtisothermer Dreiphasen–Dreikomponentenströmungen in porösen

Medien. Diplomarbeit, Institut für ComputerAnwendungen im Bauingenieurwesen, TU Braunschweig, 1999.

[69] L.W. Lake. *Enhanced Oil Recovery.* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.

[70] R.J. Lenhard. Scaling fluid content–pressure relations of different fluid systems in porous media. In H.J. Morel-Seytoux, Hrsg., *14th Annual American Geophysical Union Hydrology Days*, Band CA:223–235, Atherton, 1994. Hydrology Days Publ.

[71] R.J. Lenhard und J.C. Parker. Measurement and prediction of saturation–pressure relationships in three phase porous media systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1:407–424, 1987.

[72] R.J. Lenhard, J.C. Parker, und J.J. Kaluarachchi. Comparing simulated and experimental hysteretic two-phase transient fluid flow phenomena. *Water Resour. Res.*, 27(8):2113–2124, 1991.

[73] R.J. Lenhard, J.C. Parker, und S. Mishra. On the correspondence between Brooks–Corey and Van Genuchten models. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 115(4):744–751, 1989.

[74] M.C. Leverett. *Capillary Behavior in Porous Solids*, Band 142. AIME Transactions, 1941.

[75] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, Boca Raton, 1995.

[76] D.R. Lide und H.V. Kehiaian. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data.* CRC Press, Boca Raton, 1994.

[77] W.J. Lyman, W.F. Reehl, und D.M. Rosenblatt. Handbook of chemical Properties Estimation Methods, 1980.

[78] R.J. Millington und J.P. Quirk. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.*, 57:1200–1207, 1961.

[79] Y. Mualem. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 12:513–522, 1976.

[80] S. Panday, P.A. Forsyth, R.W. Falta, Y. Wu, und P.S. Huyakorn. Considerations for robust compositional simulations of subsurface nonaqueous phase liquid contamination and remediation. *Water Resour. Res.*, 31(5):1273–1289, 1995.

[81] J.C. Parker und R.J. Lenhard. A Model for Hysteretic Constitutive Relations Governing Multiphase Flow, 1. Saturation–Pressure Relations. *Water Resour. Res.*, 23(12):2187–2196, 1987.

[82] J.C. Parker, R.J. Lenhard, und T. Kuppusami. A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media. *Water Resour. Res.*, 23(4):618–624, 1987.

[83] K. Pruess. TOUGH User's Guide. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1987. LBL-20700.

[84] K. Pruess. Grid Orientation and Capillary Pressure Effects in the Simulation of Water Injection into Depleted Vapor Zones. Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1991.

[85] K. Pruess. TOUGH2 - A General–Purpose Numerical Simulator for Multiphase Fluid and Heat Flow. Forschungsbericht, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1991. LBL-29400.

[86] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, und B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, Inc., 1987.

[87] A.E. Scheidegger. General Theory of Dispersion in Porous Media. *Journal of Geophysical Research*, 66:3273–3278, 1961.

[88] A.E. Scheidegger. *The Physics of Flow through Porous Media.* University of Toronto Press, Toronto, 3. Auflage, 1974.

[89] R. Schmidt. *Verfahren der Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanierung kontaminierter Standorte.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2000 (in Vorbereitung).

[90] R. Schmidt, C. Betz, und A. Färber. LNAPL and DNAPL behaviour during steam injection into the unsaturated zone. In *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, Band 250, S. 111–117, Proc. of the GQ'98 Conference, Tübingen, 1998. IAHS.

[91] H.R. Schwarz. *Numerische Mathematik.* B.G. Teubner, Stuttgart, 4. Auflage, 1997.

[92] H.Y. She und B.E. Sleep. The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems. *Water Resour. Res.*, 34(10):2587–2597, 1998.

[93] H. Sheta. *Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hysterese–Effekten.* Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1999.

[94] W.H. Somerton, A.H. El-Shaarani, und S.M. Mobarak. High temperature behaviour of rocks associated with geothermal type reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, Paper SPE-4897 presented at 48th Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers, 1974.

[95] K. Stephan und F. Mayinger. *Thermodynamik, Band 1 Einstoffsysteme.* Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 15. Auflage, 1998.

[96] T. Theurer, R. Schmidt, H.-P. Koschitzky, und A. Winkler. Pilothafter Einsatz von TUBA: Thermische In–situ–Sanierung am Modellvorhaben Mühlacker. In *Kurzfassungen zum VEGAS Statuskolloquium '99, Institut für Wasserbau.* Universität Stuttgart, 1999.

[97] E. Truckenbrodt. *Fluidmechanik.* Springer Verlag, 3. Auflage, 1996.

[98] K.S. Udell und J.S. Fitch, Hrsg. *Heat and mass transfer in capillary porous media considering evaporation, condensation and non-condensible gas effects*, Denver, CO, August 1985. Paper presented at 23rd ASME/AIChE National Heat Transfer Conference.

[99] VDI–Wärmeatlas. VDI–Verlag GmbH, Düsseldorf, 1994. 7. Auflage.

[100] M.Th. van Genuchten. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:892–898, 1980.

[101] N.B. Vargaftik. *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases.* John Wiley & Sons, New York, 2. Auflage, 1975.

[102] A.K. Verma. *Effects of phase transformation of steam–water relative permeabilities.* Dissertation, Lawrence Berkeley National Laboratory report No. LBL-20594, University of California, 1986.

[103] W.R. Walker, J.D. Sabey, und D.R. Hampton. Studies of heat transfer and water migration in soils. Dep. of Agricultural and Chemical Engineering, Colorado State University, Fort Collins, CO, 1981. Final Report.

[104] C.R. Wilke und C.Y. Lee. Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors. *Ind. Eng. Chem.*, 47:1253–1257, 1955.